ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCVIII. BAND, 5. HEFT

MIT 13 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1921

Ausgegeben am 25. August 1921

Inhalt.



Ioneneigenschaften und kristallochemische Verwandtschaft I.

Die Eigenschaften der in Kristallen auftretenden Ionen.

Von

H. Grimm.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 6. 21.)

Inhalt.

Einleitung.

Die vorliegende Abhandlung stellt den ersten Teil einer Arbeit dar, in der versucht wird, die verschiedenen Erscheinungen kristallochemischer Verwandtschaft mit den Eigenschaften der Ionen, aus denen der Kristall aufgebaut ist, in Beziehung zu setzen. Da von den Eigenschaften der Ionen in vielen Fällen nur die Ladung bekannt war, erwies es sich als notwendig, die Untersuchung in zwei selbständige Teile zu zerlegen.

Im vorliegenden ersten Teil werden die Eigenschaften der Ionen selbst behandelt, soweit dies für den Zweck der Arbeit nötig ist. Dabei ergibt sich eine Einteilung der Ionen nach ihrem Bau und die Kenntnis der Reihenfolge der Ionengrössen. Die Anwendung dieser Ergebnisse ermöglicht es im zweiten Teil, der bald nachfolgt, die Erscheinungen kristallochemischer Verwandtschaft (Isomorphie, Misch- und Schichtkristallbildung usw.) unter einheitliche Gesichtspunkte zu bringen, insbesondere die isomorphen Reihen der Elemente systematisch einzuteilen.

Allgemeines über Ioneneigenschaften.

Die grundlegende Arbeit von W. Kossel[1]) „Über Molekülbildung als Frage des Atombaus“, sowie die Arbeiten von G. N. Lewis[2]) und J. Langmuir[3]) ermöglichen es, sich heute bestimmte einfache Vorstellungen über chemische Vorgänge, an denen Ionen beteiligt sind, zu machen.

Unter Beiseitelassung der Stoffe, in denen man „homöopolare“ Bindung[4]) anzunehmen hat, werden diese Vorstellungen übernommen. Es wird insbesondere mit Kossel angenommen, dass in allen behandelten Verbindungen und auch in den Bestandteilen von Komplexionen Atomionen vorliegen, und zwar a) Anionen, die durch Aufnahme von Elektronen zu einer Edelgasschale „aufgebaut“ haben, und b) Kationen, die durch Abgabe von Elektronen zu irgendeiner stabileren Elektronenanordnung „abgebaut“ haben.

Unter dem Begriff „Schale“ hat man hierbei nach neuen Ergebnissen N. Bohrs[5]) Gruppen von Elektronen zu verstehen, die durch

---

[1]) Ann. d. Phys. **49**, 229—362 (1916).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 762 (1916).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2221 (1916); **41**, 868—934 (1919).

[4]) Langmuir hat speziellere Vorstellungen auch über den Charakter der homöopolaren Bindung entwickelt.

[5]) Brief vom 14. 2. 21 an „Nature“ **107**, 104.

gleiche Quantenzahlen ausgezeichnet sind, deren Bewegungen sich aber nicht, wie man bisher meistens annahm, in einem räumlich streng abgegrenzten Gebiet vollziehen, sondern in das Atominnere eingreifen.

In bezug auf die Eigenschaften der Ionen beschränkte sich Kossel auf möglichst einfache Grundannahmen; er idealisierte die Ionen als geladene Kugeln und entnahm die Reihenfolge der Ionengrössen innerhalb einer Gruppe des periodischen Systems aus der Reihenfolge der Atomvolumina.

Der vorliegenden Arbeit wurden die erweiterten Vorstellungen über die Eigenschaften der Ionen zugrunde gelegt, die sich inzwischen aus den Arbeiten von M. Born und A. Landé[1]), K. Fajans und K. F. Herzfeld[2]), N. Bohr[3]) ergeben haben und die erst bei den entsprechenden Abschnitten behandelt werden.

Diese erweiterten Vorstellungen ermöglichen es, die elektrostatische Wirkung, kurz die Feldwirkung eines Ions im Kristall, zurückzuführen auf folgende drei Faktoren:

1. Die Ladung des Ions.
2. Die Grösse des Ions (siehe II, 2). (Der Begriff „Ionengrösse" ist nach S. 369 nur mit Vorbehalt anzuwenden.)
3. Die Struktur des Ions (siehe I).

I. Die Arten der Atomionen.

(Hierzu Ionenübersicht in Tabelle 6 und Fig. 2, Abschnitt III.)

Eine Einteilung der Atomionen kann sich auf jeden der drei Faktoren gründen, welche die Feldwirkung bedingen, auf Ladung, Grösse und Struktur der Ionen. Der Begriff der „Struktur der Ionen" betrifft den Gesamtaufbau der Ionen aus Kern und verschiedenen Elektronenschalen, er umfasst also auch die Struktur der Ionenoberfläche oder Aussenschale. Da diese die chemischen und physikalischen Eigenschaften hervorragend zu beeinflussen scheint, wird hier versucht, die verschiedenen Ionen nach der Struktur ihrer Aussenschale zu unterscheiden. Der Einfluss der im Atominnern vorhandenen Elektronen auf die Feldwirkung des Ions nach aussen wird hierbei vernachlässigt. Die gleiche Struktur der Aussenschalen wird angenommen, wenn die Zahl der in ihnen befindlichen Elektronen — die Zahl der Aussenelektronen — gleich ist. Über die

[1]) Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. 1048 (1918). Verh. d. d. Physik. Ges. **20**, 202, 210 (1918). M. Born, ebenda S. 224, 230, A. Landé, ebenda S. 217.

[2]) Zeitschr. f. Physik **2**, 309 (1920).

[3]) Loc. cit.

Anordnung der Elektronen wird nichts weiter ausgesagt, als dass sie räumlich sein soll.

Der Einfluss der Aussenelektronen auf die Eigenschaften der Ionen ergibt sich aus folgendem: In seiner Arbeit „Über kubische Atommodelle" macht Born[1]) die Annahme, dass die mit Kossel anzunehmenden 8 Aussenelektronen der Edelgase, der Alkali- und Halogenionen „in den Ecken eines Würfels angeordnet sind oder wenigstens Bahnen beschreiben, die die Symmetrie eines Würfels haben". Er stellt dann fest, dass das Potential der gegenseitigen Abstossung der sogenannten „Neutralkuben" proportional $\frac{1}{r^9}$ ist, während das entsprechende Glied bei Ionen mit 2 Aussenelektronen auf demselben Ring mit $\frac{1}{r^5}$ geht.

Geht man nun zu einer höheren Zahl räumlich symmetrisch verteilter Elektronen über, etwa zu 18, dann nähert sich ein solches Ion dem Verhalten einer geladenen Kugel, deren Ladung in das Zentrum verlegt gedacht werden kann. Das Potential der Abstossung geht dann mit einer noch höheren Potenz von $\frac{1}{r}$ als $\frac{1}{r^9}$, bis es bei einer Kugel mit völlig gleichmässig verteilter Ladung $\frac{1}{r^\infty}$ wird, was Null ergibt. Diese Formel gilt nur, solange die Kugeln sich nicht berühren.

Aus der Theorie des *NaCl*-Gitters von Born und Landé[2]), sowie deren Anwendung durch Fajans und Herzfeld[3]) ergibt sich ferner, dass bei Ionen mit gleicher Aussenelektronenzahl ausser der Ladung nur noch der Ionenradius die Feldwirkung beeinflusst[4]).

Zwecks Unterscheidung der Ionen nach der Struktur ist also nur zu untersuchen, welche Ionen die gleiche Oberflächenbeschaffenheit bzw. Aussenschale haben und welche nicht.

Je nach der Struktur des Ions ergeben sich dann allgemein folgende Möglichkeiten:

a) Die Ionen haben gleiche Struktur (gleichen Gesamtaufbau) und damit auch gleiche Aussenschalen (z. B. die Ionen derselben Horizontalreihen in Tabelle 6).

---

[1]) Verh. d. d. Physik. Ges. **20**, 230 (1918).

[2]) Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. S. 1048 (1918). M. Born, Verh. d. d. Physik. Ges. **20**, 230, Formel (4) und (23).

[3]) Loc. cit., S. 316, Formel (13).

[4]) Siehe auch Anmerkung 1 auf S. 369.

b) Die Ionen haben verschiedene Struktur, aber gleiche Aussenschalen, also nur verschiedenen Innenbau (z. B. die Ionen derselben Vertikalreihen in Tabelle 6).

c) Die Ionen haben verschiedene Struktur und verschiedene Aussenschalen.

1. Die Ionen vom Edelgastypus (Tabelle 6 und Fig. 2).

Kossel stellte in der schon erwähnten Arbeit[1]) alle diejenigen Ionen zusammen, die zu Edelgasen aufbauen oder abbauen und konstatierte, dass diese Ionen, deren Gesamtelektronenzahlen denen der Edelgase gleichkommen, die grössten Bezirke in seiner Fig. 1[2]) einnehmen. Diese Ionen sind hier in Tabelle 6 und Fig. 2 zusammengestellt.

Kossel hob auch hervor, dass den in der Nähe der Edelgase stehenden Elementen eine besondere Entschiedenheit in der Valenzbetätigung zukomme und dass dies wenigstens in den kleinen Perioden mit der besonderen Stabilität einer Anordnung von 8 Elektronen in der äusseren Schale zusammenhängen müsse. Kossel schreibt dementsprechend den Edelgasen *He*, *Ne*, *A*, und damit allen gleichgebauten Ionen folgende Elektronenverteilungszahlen zu:

He 2, *Ne* 2, 8, *A* 2, 8, 8.

R. Ladenburg[3]) gelangte dann (durch Annahme der Bildung einer Zwischenschale) dazu, auch den Edelgasen *Kr* und *X* eine Aussenschale von 8 Elektronen zuzuschreiben. Ebenso rechneten Fajans und Herzfeld[4]) mit 8 Aussenelektronen bei allen Alkali- und Halogenionen, ohne etwa bei $\overset{-}{Br}$, $\overset{+}{Rb}$ und $\overset{-}{J}$ auf Besonderheiten zu stossen. Kürzlich hat nun N. Bohr[5]) für die Edelgase folgende Elektronenzahlen angegeben:

He 2, *Ne* 2, 8, *A* 2, 8, 8, *Kr* 2, 8, 18, 8, *X* 2, 8, 18, 18, 8,
Em 2, 8, 18, 32, 18, 8,

und wie er in einer vorläufigen Notiz mitteilt, auch theoretisch begründet.

Nach diesen Zahlen kommt allen Edelgasen ausser *He* eine Aussenschale von 8 Elektronen zu.

---

1) Loc. cit., S. 251.
2) Loc. cit., S. 255.
3) Die Naturwissenschaften 8, 5 (1920); Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 262 (1920).
4) Loc. cit., S. 313.
5) „Nature" **107**, 104 (1921).

Diese Achterschale scheint der Grund dafür zu sein, dass alle um die Edelgase gruppierten, in den Vertikalreihen stehenden Elemente (z. B. die Alkalien, die Halogene) einen so hohen Grad chemischer Analogie zeigen, der besonders als kristallochemische Verwandtschaft später hervortreten wird.

2. Die Ionen der Nebenreihen der grossen Perioden (Tabelle 6 und Fig. 2).

Neben den Elektronenzahlen, die den Ionen vom Edelgastypus zukommen, haben nach Kossel auch noch die Elektronenzahlen 28 und 46 besondere Bedeutung; diesen beiden, die in den Ionen der Nebenreihen der zwei ersten grossen Perioden auftreten, ist noch die Elektronenzahl 78 hinzuzufügen:

	Ladung						
El.-Zahl	+ 1	+ 2	+ 3	+ 4	+ 5	+ 6	+ 7
28	*Cu*	*Zn*	*Ga*	*Ge*	*As*	*Se*	(*Br*)
46	*Ag*	*Cd*	*In*	*Sn*	*Sb*	*Te*	*J*
78	*Au*	*Hg*	*Tl*	*Pb*	*Bi*	—	—

Um sich klar zu machen, ob diesen Ionen mit den Gesamtelektronenzahlen 28, 46, 78 aussen dieselbe Elektronenschale wie einem Edelgas zukommen kann, seien folgende Tatsachen aufgezählt:

a) Edelgase mit den Ordnungszahlen 28, 46, 78 gibt es nicht. Diese Plätze des periodischen Systems werden von den Metallen *Ni*, *Pd*, *Pt* eingenommen.

b) Den Elementen *Ni*, *Pd*, *Pt* gehen keine Elemente im periodischen System voran, die als Metalloide fungieren, die also imstande wären Elektronen aufzunehmen, um die besonders ausgezeichneten Konfigurationen 28, 46, 78 anzustreben, wie dies etwa die Halogene beim Aufbau zu den Edelgasen *Ne* bis *X* tun.

c) Während die nahe um die Edelgase gruppierten Ionen, wie Kossel hervorhob, durch die Entschiedenheit ihres chemischen Charakters ausgezeichnet sind, findet man bei den Elementen der Nebenreihen und bei den ihnen vorhergehenden Elementen eine viel grössere Unentschiedenheit bei der Valenzbetätigung. (*Fe*, *Co*, *Ni* treten zwei- und dreiwertig, *Cu* und *Hg* ein- und zweiwertig, *Au* ein- und dreiwertig auf usw.)

d) Die grossen Unterschiede, die in den chemischen und physikalischen Eigenschaften zwischen den Elementen der Hauptreihen und denen der Nebenreihen bestehen, sind allgemein bekannt. Die „Analogie" der Ionen beschränkt sich oft auf die gleiche Ladung. Hier

werden nur noch einige neue und einige weniger bekannte Unterschiede hervorgehoben.

e) Die Arbeit, die zur Ionisierung der Alkalimetalldämpfe erforderlich ist, liegt zwischen 123·0 *K* cal. für *Li* und 88·6 *K* cal. für *Cs* [1]). Die Werte für *Cu* und *Ag* betragen *Cu* = 177·2 [2]) [3]), *Ag* = 173·8 *K* cal., sie sind also viel höher. Ebenso ist die Arbeit, die zur Ablösung eines Elektrons bei *Zn* und *Cd* nötig ist, erheblich grösser als bei *Mg*, *Ca*, *Sr*. Die Werte sind: *Mg* 174·4, *Ca* 140·2, *Sr* 130·5; *Zn* 215·4, *Cd* 206·3 *K* cal. [2]) [3]).

f) Die Gitterenergien der Halogenide der Silbersalze sind nach Fajans und Sachtleben [3]) wesentlich grösser als die Gitterenergien der den *Ag*-Salzen im Mol.-Vol. am nächsten stehenden *Na*-Salze, und zwar beträgt die Differenz bei den Chloriden 26, bei den Bromiden 32, bei den Jodiden 40 *K* cal.

Die grossen Differenzen können schwerlich allein auf Unterschieden im Kristallgitter beruhen, da die Umwandlungswärmen polymorpher Substanzen erfahrungsgemäss nur einige *K* cal. betragen.

g) In einer noch unveröffentlichten Arbeit konnte der Verfasser zeigen, dass die Ionisierungsarbeiten der Halogenide von *Cu*, *Ag*, *Au*, sowie von *Zn*, *Cd*, *Hg* eine erheblich geringere Abhängigkeit vom Halogenionenradius zeigen als die der Halogenide der Alkali- und Erdalkalimetalle.

h) Die Hydratationswärme des $\overset{+}{Ag}$-Ions ist nach Fajans und Sachtleben [3]) merklich grösser als die des $\overset{+}{Na}$-Ions, obgleich die Gitterabstände gleichstrukturierter Salze ähnlich sind. Das gleiche gilt für die Hydratationswärme des *Mg*- und des *Zn*-Ions.

i) Nach den von K. Fajans [4]) gefundenen Beziehungen müsste die Löslichkeit des Ag_2SO_4 entsprechend den Volumverhältnissen zwischen der von Na_2SO_4 und K_2SO_4 stehen, was nicht der Fall ist. Ag_2SO_4 ist viel schwerer löslich als das *Na*- und *K*-Salz.

k) G. Tammann [5]) stellt auf Grund seiner Studien über die Mischbarkeit von Metallen die Elemente der Nebenreihen, also *Cu*, *Ag*, *Au*—*Zn*, *Cd*, *Hg*, zusammen, trennt sie aber von den Elementen der Hauptreihen, den Alkali- und Erdalkalimetallen. Als Grund vermutet Tammann, dass Elemente, die miteinander Mischkristalle bilden, ähnlich aufgebaut sein könnten. Im Zusammenhang hiermit macht

[1]) M. Born, Verh. d. d. Physik. Ges. **21**, 22 (1919).
[2]) Erwin Fues, Ann. d. Physik, **63**, Heft 1 (1920).
[3]) K. Fajans und K. Sachtleben, Privatmitteilung.
[4]) Die Naturwissenschaften (1921).
[5]) Zeitschr. f. angew. Chemie, **53**, 446 (1907).

W. Nernst[1]) darauf aufmerksam, dass solche Elemente auch einen analogen Bau des Spektrums besitzen.

Alle angeführten Differenzen (Ziffer a bis k) lassen sich durch die Annahme einer verschiedenen Struktur der Ionenoberfläche bei den Ionen der Hauptreihen und denen der Nebenreihen erklären.

Es erhebt sich jedoch bei dieser Annahme sofort die Frage, wie trotz des verschiedenen Baues der Ionenoberfläche die isomorphe Vertretbarkeit folgender Ionen, in der eine starke Äusserung einer inneren Verwandtschaft, einer „chemischen Analogie" vorliegt, zustande kommen kann.

Ladung	+1	+2	+3	+4	+5	+6
	Na	*Mg*	*Al*	*Si*	*P*	*S*
	(*Cu*)	*Zn*	*Ga*	(*Ge*)	*As*	*Se*
	Ag	*Cd*	*In*	*Sn*	*Sb*	—

Im nachfolgenden zweiten Teil der Arbeit wird näher ausgeführt werden, dass die isomorphe Vertretbarkeit, also die Fähigkeit zur Bildung von Mischkristallen, an die Ähnlichkeit der Gitterabstände im Kristall gebunden ist, und dass diese nur bei Ähnlichkeit der Feldwirkung der einander vertretenden Ionen zustande kommt. Wenn nun die Änderung der Elektronenzahl an der Oberfläche des Ions, wie sie soeben für die Ionen der Nebenreihen (also z. B. für $\overset{+}{Cu}$ und $\overset{+}{Ag}$) angenommen wurde, eine Änderung der Feldwirkung verursacht (siehe S. 356), so muss diese kompensiert werden durch eine entsprechende Änderung des Radius, damit die notwendige Ähnlichkeit der Feldwirkung resultiert. Man kann also zusammenfassend sagen:

Ionen mit verschiedener Aussenschale vertreten sich isomorph, wenn sie im Kristall ähnliche Feldwirkung ausüben. Diese kommt zustande, wenn die Unterschiede der Struktur der Oberfläche ausgeglichen werden durch die Unterschiede der Ionenradien. Diese Kompensation wird aber nur bei wenigen Wirkungen (z. B. beim Gitterabstand im Kristall) eintreten, während die aufgezählten Unterschiede erhalten bleiben müssen. Dass so etwas möglich ist, sieht man aus der Bornschen[2]) Formel

$$\varphi = k \frac{1 - \frac{1}{n}}{r}$$

[1]) Theoret. Chemie, 7. Aufl., S. 189.

[2]) Loc. cit. 210. M. Born, Verh. d. d. Physik. Ges. **21**, 14 (1919).

in der φ die Gitterenergie, r den Abstand und n den Exponenten des Gliedes bedeutet, welches das Potential der Abstossung der Neutralteile des Ions enthält.

3. Die Zahl der Aussenelektronen bei den Ionen der Nebenreihen.

R. Ladenburg hat versucht, die von Kossel bis zum *Mn* gegebenen Elektronenverteilungszahlen bis zu den seltenen Erden weiterzuführen. Er nahm auf Grund verschiedener Eigenschaften, insbesondere der konstanten Valenzbetätigung in den Horizontalreihen an, dass in den grossen Perioden Zwischenschalen bis zu 10 Elektronen gebildet werden. Ladenburg[1]) kommt so zu folgenden Zahlen für *Cu* und *Ag*:

$$Cu\ 2,\ 8,\ \left.\begin{matrix}8\\10\end{matrix}\right\}\ 1 \qquad Ag\ 2,\ 8,\ \left.\begin{matrix}8\\10\end{matrix}\right\}\ \left.\begin{matrix}8\\10\end{matrix}\right\}\ 1.$$

Den Ionen $\overset{+}{Cu}$ und $\overset{+}{Ag}$ käme hiernach eine Aussenschale von $\left.\begin{matrix}8\\10\end{matrix}\right\}$ Elektronen zu. Einfacher erscheint der zuerst von A. Sommerfeld[2]) geäusserte Gedanke, dass die mit wachsender Kernladung hinzutretenden Elektronen bei den Elementen der Triaden in die nächstinnere Schale wandern könnten (s. Tabelle 6).

Lässt man diese Umordnung wegen der von Ladenburg ausführlich diskutierten Valenzverhältnisse statt bei *Fe*, *Co*, *Ni* bereits etwa beim $\overset{++}{Ti}$ eintreten, dann geht die *A*-Schale schrittweise von 8 zu 18 Elektronen über. Mit Erreichung der Zahl 18 scheint wieder eine besonders stabile Konfiguration erreicht zu sein, da sie ja den Ionen $\overset{+}{Cu}$, $\overset{++}{Zn}$ bis $\overset{6+}{Se}$ zukommt.

Eine entsprechende Überlegung in der nächsten grossen Periode führt dazu, das Hineinwandern der Elektronen in die nächstinnere Schale etwa beim $\overset{++}{Nb}$ oder $\overset{++}{Ru}$ beginnen zu lassen und dem $\overset{+}{Ag}$, $\overset{++}{Cd}$ bis $\overset{7+}{J}$ wiederum eine Aussenschale mit 18 Elektronen zuzuschreiben.

Für die Ionen vom $\overset{+}{Cu}$ und $\overset{+}{Ag}$-Bau wären demnach folgende Zahlen anzunehmen:

$$\overset{+}{Cu}\ 2,\ 8,\ 18 \qquad \overset{+}{Ag}\ 2,\ 8,\ 18,\ 18.$$

Mit dieser Annahme lässt sich die Tatsache der hohen Ionisierungsarbeiten von *Cu*, *Ag*, *Zn*, *Cd* verstehen:

---

1) Loc. cit. 6; Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 262 (1920).

2) Physik. Zeitschr. **19**, 297 (1918).

Stellt man sich ein Metallatom so vor, dass es aus dem Ion und den Valenzelektronen besteht, die sich um dieses herumbewegen, dann ist einzusehen, dass letztere sich dem Ion um so mehr nähern können, je geringer dessen Abstossungspotential ist. Das Valenzelektron des Alkalimetalls kann sich deshalb dem zugehörigen Ion mit 8 Aussenelektronen viel weniger nähern als das Valenzelektron des *Cu* seinem zugehörigen Ion mit 18 Aussenelektronen. Es ist daher auch die Ablösearbeit beim *Cu* und *Ag* viel höher als bei den Alkalimetallen. (Man ist versucht, die hohen spezifischen Gewichte von *Cu*, *Ag* ebenfalls mit dem geringeren Abstand der Valenzelektronen in Zusammenhang zu bringen.) Eine Stütze für die für $\overset{+}{Cu}$ und $\overset{+}{Ag}$ angenommenen Zahlen ist auch in den inzwischen von N. Bohr für die Edelgase veröffentlichten Zahlen zu sehen:

K 2, 8, 18, 8 und *X* 2, 8, 18, 18, 8, *Em* 2, 8, 18, 32, 18, 8,

in denen stets der Aussenschale von 8 Elektronen eine solche von 18 vorangeht. Nach den Zahlen für *Em* darf man zudem annehmen, dass auch den Ionen vom Typus $\overset{+}{Au}$ eine Aussenschale von 18 Elektronen zukommt.

4. Ionen vom Typus des $\overset{+}{Tl}$ (Tabelle 6 und Fig. 2).

Neben den Ionen, die ihre Maximalvalenz betätigen, treten in der Kristallchemie, namentlich in den Nebenreihen, eine Anzahl positiver Ionen auf, die zwei von den überhaupt ablösbaren Elektronen zurückhalten. Über die Beschaffenheit ihrer Oberfläche lässt sich nur aussagen, dass sie der Oberfläche der Ionen vom $\overset{+}{Cu}$-Typus ähnlich zu sein scheint. Während nämlich $\overset{+}{Na}$ durch $\overset{+}{Ag}$, $\overset{++}{Ca}$ durch $\overset{++}{Cd}$ isomorph vertretbar ist, so vertreten sich auch $\overset{+}{Rb}$ und $\overset{+}{Tl}$, $\overset{++}{Sr}$ und $\overset{++}{Pb}$ (siehe auch V, Fig. 4).

5. Ionen vom Typus des $\overset{++}{Mn}$: Übergangsionen (Tabelle 6 und Fig. 2).

Eine besondere Stellung kommt den Ionen zu, die eine gleiche Ladung tragen, obwohl sie im periodischen System aufeinander folgen. Da sie sich isomorph vertreten, z. B. $\overset{++}{Mn}$, $\overset{++}{Fe}$, $\overset{++}{Co}$, $\overset{++}{Ni}$, $\overset{++}{Cu}$, muss ihre Feldwirkung ähnlich sein. Dies wird verständlich, wenn man die oben erwähnte Annahme macht, dass etwa vom $\overset{++}{Ti}$ ab die

hinzutretenden Elektronen in die *A*-Schale wandern. Die Ionen vom $\overset{++}{Mn}$ bis $\overset{++}{Ni}$ würden sich dann nur durch je ein Elektron in der Aussenschale unterscheiden:

$$\overset{++}{Mn}\ 2,\ 8,\ 13,\quad \overset{++}{Fe}\ 2,\ 8,\ 14,\quad \overset{++}{Co}\ 2,\ 8,\ 15,\quad \overset{++}{Ni}\ 2,\ 8,\ 16.$$

Ähnliche Verhältnisse dürften bei den Ionen der seltenen Erden vorliegen, deren eigentümlicher Charakter nach Bohr[1]) dadurch zustande kommt, dass die mit wachsender Kernladung hinzutretenden Elektronen ebenfalls nach innen wandern, und zwar unter Umgruppierung nicht nur in der nächsten Achterschale, — der äusseren *X*-Schale, — sondern auch in der darunter liegenden 18-Schale des *X*.

Schliesslich zeigen auch die Ionen der Elemente der Triaden: *Ru*, *Rh*, *Pd* und *Os*, *Ir*, *Pt* wenigstens teilweise isomorphe Vertretbarkeit und werden deshalb den Übergangsionen zugerechnet (siehe Tabelle 6).

Ausser den aufgezählten Ionenarten, die sich zwanglos zusammenfassen liessen, existieren noch zahlreiche andere Ionen, die nicht so einfach untergebracht werden können, z. B. $\overset{++}{In}$, $\overset{++}{Ga}$, $\overset{+++}{Au}$, $\overset{+}{Hg}$. Sie konnten einstweilen beiseite gelassen werden, da sie in der Kristallchemie keine besondere Rolle spielen.

II. Die Grösse der Atomionen.

1. Empirische Tatsachen.

Zunächst wird nunmehr eine einfache die Gitterabstände betreffende Beziehung behandelt, die bestimmte Schlüsse auf den Atombau zulässt.

In der Tabelle 1 sind die Abstände der entgegengesetzt geladenen Ionen, kurz die Ionenabstände der Alkalihalogenide zusammengestellt, wie sie sich nach den sehr genauen Dichtebestimmungen von Baxter und Wallace und den etwas weniger genauen älteren Messungen von Schröder (Fluoride) berechnen[2]). Die eingeklammerten Zahlen sind nur aus gewissen Volumbeziehungen berechnet[3]), da Dichtebestimmungen nicht vorliegen.

Da die *Cs*-Halogenide ein kleineres Mol.-Vol. als die *Rb*-Halogenide

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Die Tabelle ist bis auf die *Cs*-Salze einer Arbeit von Fajans und Grimm, Zeitschr. f. Physik **2**, 299 (1920) entnommen.

[3]) Loc. cit. 301. Siehe auch Anmerkung 3 auf S. 364.

Tabelle 1.

Abstände der benachbarten entgegengesetzt geladenen Ionen in 10^{-8} cm (Halbe Gitterabstände).

	F	Δ_1	Cl	Δ_2	Br	Δ_3	J	$\Delta_1 : \Delta_2 : \Delta_3$
Li . . .	2·019	0·548	2·567	0·178	2·745	0·262	3·007	3·08 : 1 : 1·47
Δ_4 . . .	0·303	—	0·249	—	0·237	—	0·225	— — —
Na . . .	2·322	0·494	2.816	0·166	2·982*	0·250	3·232	2·98 : 1 : 1·51
Δ_5 . . .	0·362	—	0·324	—	0·312	—	0·295	— — —
K . . .	2·684	0·456	3·140	0.154	3·294	0·233	3·527	2·96 : 1 : 1·51
Δ_6 . . .	(0·20)	—	0·151	—	0·147	—	0·141	— — —
Rb . . .	(2·88)	(0·41)	3·291	0.150	3.441	0·227	3·668	(2·73) : 1 : 1·51
Δ_7 . . .	(0·268)	—	0·276	—	0·278	—	0·284	— — —
Cs . . .	(3·148)	(0·419)	3·567	0·152	3·719	0·233	3·952	(2·76) : 1 : 1·53
$\Delta_5 : \Delta_6 : \Delta_7$	(1·81 : 1 : 1·34)	—	2·14 : 1 : 1·83	—	2·12 : 1 : 1·89	—	2·09 : 1 : 2·01	— — —

haben, nahmen Fajans und Grimm[1]) an, dass den Cs-Salzen ein anderes als dass $NaCl$-Gitter zukomme. Dies ist jetzt am $CsCl$ röntgenometrisch[2]) nachgewiesen, und zwar besteht es aus zwei einfachen kubischen Gittern, die zu einem zentrierten kubischen Gitter ineinandergestellt sind. Dementsprechend wurden die Abstände entgegengesetzt geladener Ionen in den Cs-Salzen in Tabelle 1 neu berechnet.

Es gilt $V = N\left(\frac{2r}{\sqrt{3}}\right)^3$ für das raumzentrierte Gitter, wenn N die Loschmidtsche Zahl pro Mol, V das Mol.-Vol. bedeutet.

Daraus $r = 1{\cdot}0234 \sqrt[3]{V} \cdot 10^{-8}$ cm.

Dass man die Abstände der Cs-Salze nicht ohne weiteres mit denen der anders aufgebauten Alkalihalogenide vergleichen darf, ist bei der verschiedenen Struktur selbstverständlich. Es kommt dies auch zahlenmässig in den kleinen Abweichungen der Cs-Salze von dem sonst so regelmässigen Gang aller Differenzenquotienten zum Ausdruck. Da jedoch auch die geschmolzenen Alkalihalogenide[3]), bei

---

[1]) Loc. cit. 304.

[2]) W. P. Davey und F. G. Wick, Phys. Rev. **17**, 403 (1921).

[3]) Die Mol.-Vol. der geschmolzenen Salze wurden auf Grund der umfangreichen Messungen von F. M. Jaeger (Zeitschr. f. anorg. Chemie **101**, 1—214 [1917]) berechnet. Da Jaeger auch RbF und CsF gemessen hat, wird Tabelle **1** glücklich ergänzt. Die Mol.-Vol. der geschmolzenen Salze zeigen, naturgemäss in geringerer Annäherung, die-

denen die Strukturunterschiede der festen Salze fortfallen, beim Schmelzpunkt ebenfalls zeigen, dass

$$V_{CsX} - V_{RbX} > V_{RbX} - V_{KX}$$

so lässt sich aus Tabelle 1 ohne weiteres entnehmen:

$$r_{MCl} - r_{MF} > r_{MJ} - r_{MBr} > r_{MBr} - r_{MCl} \qquad (1)$$

und

$$r_{KX} - r_{NaX} > r_{CsX} - r_{RbX} > r_{RbX} - r_{KX} \qquad (2)$$

Hier bedeuten r den Ionenabstand, M ein Alkalimetall, X ein Halogen, das heisst in Worten:

Der Ersatz von $\overset{-}{F}(\overset{+}{Na})$ durch $\overset{-}{Cl}(\overset{+}{K})$ hat die erheblichste Änderung des Gitterabstands zur Folge, der von $\overset{-}{Cl}(\overset{+}{K})$ durch $\overset{-}{Br}(\overset{+}{Rb})$ eine viel kleinere und der von $\overset{-}{Br}(\overset{+}{Rb})$ durch $\overset{-}{J}(\overset{+}{Cs})$ eine mittelgrosse.

Wenn sich die Gitterabstände auch nicht streng additiv verhalten, so sind die Abweichungen doch nicht so stark, dass man die Ungleichungen (1) und (2) nicht zu folgendem Schluss benutzen könnte:

Die charakteristische Abstufung der Gitterabstände in der Reihe $\overset{-}{F}$, $\overset{-}{Cl}$, $\overset{-}{Br}$, $\overset{-}{J}$ findet sich wieder bei den gleichgebauten Ionen $\overset{+}{Na}$, $\overset{+}{K}$, $\overset{+}{Rb}$, $\overset{+}{Cs}$.

Wenn dieser Schluss richtig ist, müssen ähnliche Ungleichungen wie (1) und (2) auch in anderen Gruppen des periodischen Systems, also z. B. bei den entsprechenden Ionen $\overset{--}{O}$, $\overset{--}{S}$, $\overset{--}{Se}$, $\overset{--}{Te}$ oder $\overset{++}{Mg}$, $\overset{++}{Ca}$, $\overset{++}{Sr}$, $\overset{++}{Ba}$ gelten.

Zur Prüfung dieser Frage sind in Tabelle 3 die halben Gitterabstände der binären Verbindungen vom Typus des MgO, dem nach A. W. Hull[1]) ebenfalls das $NaCl$-Gitter zukommt, zusammengestellt. Die Vergleichbarkeit der Stoffe ist einigermassen sichergestellt, da alle die gleichen Kohäsions- und Symmetrieverhältnisse aufweisen; zudem ist für den Galenit (PbS) röntgenometrisch von Bragg[2]) ebenfalls das $NaCl$-Gitter ermittelt worden.

---

selbe empirische Beziehung, die bei den kristallisierten Salzen festgestellt wurde, und zwar gelten (K. Fajans und H. Grimm, loc. cit. 301)

$$V_{M_1X} = a V_{M_2X} + a$$
$$V_{MX_1} = a' V_{MX_2} + a'.$$

Hierin bedeuten V das Mol.-Vol., M ein Alkalimetall, X ein Halogen, a, a' a und a' Konstanten. Nur das Mol.-Vol. des geschmolzenen $RbCl$ fällt aus den Beziehungen heraus. Über eine verallgemeinerte Anwendung der linearen Beziehung vgl. W. Biltz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **115**, 241 (1921).

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1168 (1919).

[2]) W. H. Bragg und W. L. Bragg, X-Rays and Crystal Structure, London 1918, 3. Aufl., S. 173.

Da jedoch die Dichtewerte der Literatur erheblich schwanken, sind die Zahlen viel ungenauer, als die der Tabelle 1. Zur Berechnung der Gitterabstände wurde jeweils der höchste Wert für das spezifische Gewicht genommen, der bei P. Groth, Bd. I der Chemischen Krystallographie, angegeben ist.

Tabelle 2.
Abstände zweier entgegengesetzt geladener benachbarter Ionen in 10^{-8} cm.

	O	Δ_1	*S*	Δ_2	*Se*	Δ_3	*Te*
Mg . . .	2·092	*0·445*	2·537	—	—	—	—
Δ . . .	*0·291*	—	*0·233*	—	—	—	—
Ca . . .	2·383	*0·387*	2·770	—	—	—	—
Δ . . .	*0·238*	—	*0·216*	—	—	—	—
Sr . . .	2·621	*0·365*	2·986	—	—	—	—
Δ . . .	*0·186*	—	*0·206*	—	—	—	—
Ba . . .	2·807	*0·385*	3·192	—	—	—	—
Mn . . .	2·257	*0·353*	2·610	*0·095*	2·705	—	—
Pb . . .	—	—	2·966	*0·106*	3·072	*0·163*	3·235

Auch diese Tabelle lässt trotz aller Unsicherheiten und Lücken erkennen, dass die Ungleichungen

$$r_{MS} - r_{MO} > r_{MTe} - r_{MSe} > r_{MSe} - r_{MS} \quad (3)$$

$$r_{CaX} - r_{MgX} > r_{BaX} - r_{SrX} \cong r_{SrX} - r_{CaX} \quad (4)$$

gelten.

Bis auf das Gleichheitszeichen zwischen $r_{Ba} - r_{Sr}$ und $r_{Sr} - r_{Ca}$, das unter Berücksichtigung der Volumverhältnisse in anderen Reihen von *Ca*-, *Sr*-, *Ba*-Verbindungen eingesetzt wurde, ergibt sich also dasselbe Bild wie bei den Alkalihalogeniden.

Der Nachweis entsprechender Ungleichungen in anderen Gruppen des periodischen Systems ist mit Hilfe der Volumina gleichgebauter Kristalle nur sehr lückenhaft[1]) zu führen, da die Kenntnis isomorpher Verbindungsgruppen oder der spezifischen Gewichte fehlt. Dagegen gelingt der Nachweis, wenn man andere physikalische Eigenschaften herbeizieht. Es findet sich nämlich derselbe charakteristische Gang,

[1]) Bestimmt gilt noch $V_{\underset{Ti}{4+}} - V_{\underset{Si}{4+}} > V_{\underset{Zr}{4+}} - V_{\underset{Ti}{4+}}$. Siehe Tabelle 4, Verbindungen vom Typ $MF_6Zn \cdot 6\,H_2O$.

der durch den Kurvenzug in Fig. 1 anschaulich wird, bei den meisten bekannten physikalischen Eigenschaften, sowohl der Elemente als auch der Verbindungen wieder. Bisher wurde dies festgestellt bei Schmelzpunkten, Siedepunkten, Atomvolumina, Ionisierungsspannungen von Elementen, ferner bei folgenden Eigenschaften von Verbindungen: Schmelzpunkten, Siedepunkten[1]), Gitterenergien, Atomrefraktionen, Atomdispersionen, Atomsuszeptibilitäten, Volumina im flüssigen Zustand, sowie bei den Hydratationswärmen von Ionen.

Über diese Tatsachen, die in allen Gruppen des periodischen Systems mit Ausnahme der 3. Gruppe (*Al*, *Sc*, *Y*, *La*) festgestellt werden konnten, wird gesondert berichtet werden.

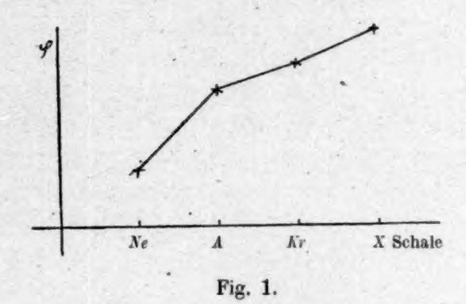


Fig. 1.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass innerhalb einer Gruppe des periodischen Systems in zahlreichen Fällen gilt:

$$\varphi_A - \varphi_{Ne} > \varphi_X - \varphi_{Kr} > \varphi_{Kr} - \varphi_A. \qquad (5)$$

Hierin bedeutet φ den zahlenmässigen Ausdruck für eine der genannten Eigenschaften, und die Indizes der Edelgase deuten gleichgebaute Ionen an.

Dem *Ne* entsprechen bekanntlich nach den Vorstellungen von Kossel, Lewis, Langmuir[2]) die Ionen $\overset{--}{O}$, $\overset{-}{F}$, $\overset{+}{Na}$, $\overset{++}{Mg}$ im Bau, dem *A*, *Kr*, *X* die entsprechend im periodischen System benachbarten Elemente.

[1]) In einer Arbeit über zwischenmolekulare Kräfte fiel schon Kossel (Zeitschr. f. Physik **1**, 408 [1920]) der steile Anstieg der Siedepunkte von *Ne* zum *A*, vom F_2 zu Cl_2, O_2 zu S_2 auf. Er suchte einen Zusammenhang mit dem Atombau und äusserte die Vermutung, dass die mangelnde Isomorphie von *Na*- und *K*-Salzen „noch eine Konsequenz der Anomalien der ersten Periode" zu sein scheine.

[2]) Loc. cit.

Wir haben es somit bei den Ungleichungen (1) bis (5) offenbar mit der Äusserung einer wichtigen Atom- bzw. Ioneneigenschaft zu tun. Da innerhalb jeder Vertikalreihe (Tabelle 6), für die die Ungleichung (5) gilt, die Ladung und die Struktur der Aussenschale identisch sind, kommt nur noch der Radius der Ionen als Ursache der in Fig. 1 gezeichneten, in (5) ausgedrückten charakteristischen Abstufung aller Werte in Frage. — Wenn die Erfahrungen der Kristallographie[1]) bisher dazu geführt haben, die folgenden Elemente in isomorphen Reihen zusammenzufassen:

S, *Se*, *Te*, — *Cl*, *Br*, *J*, — *K*, *Rb*, *Cs*, — *Ca*, *Sr*, *Ba*,

dagegen die Elemente *O*, *F*, *Na*, *Mg* von diesen Reihen abzutrennen, so ist das zunächst nur, wie ein Blick auf die Tabellen 1 und 2 zeigt, ein Ausdruck für die Regel, dass isomorphe Verbindungen ähnliche Molekularvolumina haben. Man bemerkt aber, dass die abgetrennten Elemente *O*, *F*, *Na*, *Mg* unter sich als Ionen alle den gleichen Bau, nämlich den des Edelgases *Ne* haben, und darf daher vermuten, dass der Trennungsstrich der Kristallographen ebenfalls auf die Abstufung der Ionenradien zurückzuführen sein muss. Der Zusammenhang ist durch die Beziehung zwischen Gitterabstand und Ionengrösse gegeben, welche bereits von der theoretischen Physik aufgestellt wurde.

2. Gitterabstand und Ionengrösse.

Während P. Debye und P. Scherrer[2]) den experimentellen Nachweis führten, dass im *LiF* die Gitterpunkte des *NaCl*-Gitters von den Ionen $\overset{+}{Li}$ und $\overset{-}{F}$ eingenommen werden, konnten E. Madelung[3]), M. Born und A. Landé[4]) die Kräfte berechnen, mit denen in einem Kristall vom *NaCl*-Typus die positiven Alkalimetallionen und die negativen Halogenionen sich zusammenhalten. M. Born[5]) wurde dabei zu der Ansicht geführt, dass die Elektronenhüllen kubische Symmetrie aufweisen müssten. Fajans und Herzfeld[6]) wandten die Theorie von Born und Landé an und versuchten unter Benutzung der in Tabelle 1 enthaltenen Gitterabstände, die Radien der Ionen $\overset{-}{F}$, $\overset{-}{Cl}$, $\overset{-}{Br}$, $\overset{-}{J}$, $\overset{+}{Na}$, $\overset{+}{K}$, $\overset{+}{Rb}$ zu berechnen, wobei allerdings eine Reihe verein-

[1]) Näheres folgt in Teil II.
[2]) Physik. Zeitschr. **19**, 474 (1918).
[3]) Physik. Zeitschr. **19**, 524 (1918).
[4]) Loc. cit.
[5]) Verh. d. d. Physik. Ges. **20**, 230 (1918).
[6]) Zeitschr. f. Physik **2**, 309 (1920).

fachender Annahmen gemacht wurde. Vor allem wurde angenommen, dass bei diesen Ionen die 8 an der Oberfläche anzunehmenden Elektronen in den Eckpunkten eines Kubus ruhend gedacht werden (was in Wirklichkeit sicher nicht der Fall ist), und damit, dass die Ionen in allen Kristallen nicht deformiert sind, und dass ihnen der gleiche Radius zukomme. Letzterer wurde definiert als Radius, der dem Elektronenkubus umschriebenen Kugel. Für den Fall, dass die Ionen doch eine in erster Annäherung bei allen als gleich anzunehmende Deformation erleiden sollten, ist der Begriff Ionenradius (Ionengrösse) zu ersetzen durch irgendeine Grösse, die bei gleichgebauten Ionen die Stärke der Abstossung misst. Die weiter unten in Tabelle 3 angegebenen Zahlenwerte sind dann ein Mass für diese Grösse und nicht für die Ionenradien. Alle Schlüsse, die sich auf die Abstufung der Radien gleichgebauter Ionen gründen, beziehen sich dann auch auf diese noch nicht näher zu bezeichnende Grösse, für die die Bezeichnung Ionenradius vorläufig beibehalten wird.

Fajans und Herzfeld fanden bei ihrer Rechnung, dass innerhalb bestimmter Grenzen der Ionenabstand (das ist der halbe Gitterabstand) r durch die Interpolationsgleichung

$$r = \alpha a + \beta k \;[1] \tag{6}$$

wiedergegeben werden müsste. a und k sind die Radien von Anion und Kation, α und β sind Zahlenkonstanten. Wenn die Gleichung streng gälte, so wäre die Richtigkeit der Annahme von Barlow und Pope[2], die auch A. Landé[3] und W. L. Bragg[4] benutzt haben, erwiesen. Nach der Theorie sollte die Gleichung (6) jedoch nur inner-

[1] Loc. cit., S. 316 ff. — Das Potential des Gitters setzt sich in der Hauptsache aus folgenden Gliedern zusammen:

$$\Phi = e^2\left(\frac{m}{r} + \frac{o\,(k^4 - a^4)}{r^5} - p\,\frac{a^4 k^4}{r^9}\right).$$

Hierin bedeuten m, o, p Konstanten und e die Elementarladung.

Die Gleichgewichtsbedingung lautet $\frac{d\Phi}{dr} = 0$, also

$$e^2\left(\frac{m}{r^2} + \frac{5o\,(k^4 - a^4)}{r^6} - \frac{9p\,a^4 k^4}{r^{10}}\right) = 0.$$

Hieraus

$$r^8 + 5\,\frac{o}{m}\,(k^4 - a^4)\,r^4 - \frac{9p}{m}\,a^4 k^4 = 0.$$

[2] Trans. Chem. Soc. **89**, 1675 (1906); **91**, 1150 (1907).

[3] Zeitschr. f. Physik **1**, 191 (1920).

[4] Phil. Mag., Aug. 1920, S. 169.

halb bestimmter Grenzen von $\frac{a}{k}$ gelten, bei deren Überschreitung Überschreitung Korrekturen anzubringen sind, mit denen die in Tabelle 1 ersichtlichen Abweichungen von der Additivität in der Tat wiedergegeben werden. Die Genauigkeit der Gleichung reicht jedoch zu folgendem Schluss aus:

Aus (6) folgt bei konstant gehaltenem a (bzw. k)

$$r_1 - r_2 = \alpha (a_1 - a_2)$$

$$(r_1 - r_2) : (r_2 - r_3) : (r_3 - r_4) = (a_1 - a_2) : (a_2 - a_3) : (a_3 - a_4). \quad (7)$$

Das heisst aber, dass die Ungleichungen (1) bis (4) für die Gitterabstände zurückgeführt werden können auf die folgenden Ungleichungen für die Ionenradien:

$$a_{\overset{--}{S}} - a_{\overset{--}{O}} > a_{\overset{--}{Te}} - a_{\overset{--}{Se}} > a_{\overset{--}{Se}} - a_{\overset{--}{S}} \quad (8)$$

$$a_{\overset{-}{Cl}} - a_{\overset{-}{F}} > a_{\overset{-}{J}} - a_{\overset{-}{Br}} > a_{\overset{-}{Br}} - a_{\overset{-}{Cl}} \quad (9)$$

$$k_{\overset{+}{K}} - k_{\overset{+}{Na}} > k_{\overset{+}{Cs}} - k_{\overset{+}{Rb}} > k_{\overset{+}{Rb}} - k_{\overset{+}{K}} \quad (10)$$

$$k_{\overset{++}{Ca}} - k_{\overset{++}{Mg}} > k_{\overset{++}{Ba}} - k_{\overset{++}{Sr}} \cong k_{\overset{++}{Sr}} - k_{\overset{++}{Ca}} \quad (11)$$

So ergibt sich der Satz:

Die charakteristische Abstufung der Gitterabstände binärer Salze ist bedingt durch die entsprechende Abstufung der Ionenradien.

3. Theoretisch ermittelte Ionenradien[1].

Zur Berechnung der Absolutwerte der Ionenradien von $\overset{-}{F}$, $\overset{-}{Cl}$, $\overset{-}{Br}$, $\overset{-}{J}$ und $\overset{+}{Na}$, $\overset{+}{K}$, $\overset{+}{Rb}$ mussten Fajans und Herzfeld[2] noch eine Annahme über das Verhältnis der Radien zweier gleichgebauter Ionen machen, und zwar konnten sie die Gitterabstände der Tabelle 1 am besten mit der Annahme $\frac{a_{\overset{-}{Cl}}}{k_{\overset{+}{K}}} = 1{\cdot}2$ wiedergeben. In analoger Weise berechnete der Verfasser[3] aus den in Tabelle 2 aufgeführten Ionenabständen binärer Verbindungen vom Typus des MgO die Ionenradien von $\overset{++}{Mg}$, $\overset{++}{Ca}$, $\overset{++}{Sr}$, $\overset{++}{Ba}$ und von $\overset{--}{O}$, $\overset{--}{S}$, $\overset{--}{Se}$, $\overset{--}{Te}$ mit Hilfe der Annahme, dass

$$\frac{\overset{--}{S}}{\overset{++}{Ca}} = 1{\cdot}65.$$

---

[1] Siehe die einschränkende Bemerkung auf S. 369.

[2] Loc. cit., S. 319.

[3] Die Arbeit wird in der Zeitschr. f. Physik erscheinen.

$\overset{--}{Se}$ und $\overset{--}{Te}$ wurden aus *PbSe* und *PbTe* berechnet, da die spez. Gewichte der entsprechenden Erdalkaliverbindungen nicht bekannt sind. Es erscheint dies jedoch unbedenklich, da die Feldwirkung des $\overset{++}{Pb}$-Ions der des $\overset{++}{Sr}$, wie später in V. gezeigt wird, praktisch gleichkommt, man also aus den Volumina der *Pb*-Salze auf die der *Sr*-Salze schliessen darf.

Die Grösse des *Cs*-Ions wurde nur roh geschätzt: Es gilt $Cs > Rb$, denn in allen wirklich gleichstrukturierten *Rb*- und *Cs*-Verbindungen haben die *Cs*-Verbindungen das grössere Molekularvolumen[1]. Ferner muss gelten $\overset{+}{Cs} < \overset{-}{J}$, da im $\overset{+}{Cs}$ die gleiche Elektronenzahl unter der Kernladung 55, im $\overset{-}{J}$ dagegen unter der Ladung 53 steht. Die von Fajans und Herzfeld hervorgehobene Abnahme der Quotienten der Radien gleichgebauter Ionen

$$\frac{\overset{-}{F}}{\overset{+}{Na}} = 1{\cdot}45; \quad \frac{\overset{-}{Cl}}{\overset{+}{K}} = 1{\cdot}20; \quad \frac{\overset{-}{Br}}{\overset{+}{Rb}} = 1{\cdot}12$$

weist darauf hin, dass

$$\frac{\overset{-}{J}}{\overset{+}{Cs}} < 1{\cdot}12.$$

Der Umstand schliesslich, dass die topischen Parameter genau bekannter *K*-, *Rb*- und *Cs*-Salze[2] etwa das Verhältnis

$$\frac{Cs - Rb}{Rb - K} \cong 1{\cdot}3$$

zeigen, führt unter der Voraussetzung der Ionenradien $\overset{+}{K} = 0{\cdot}794$ und $\overset{+}{Rb} = 0{\cdot}914$[3] zu der Schätzung $\overset{+}{Cs} = 1{\cdot}07 \cdot 10^{-8}$ cm.

In Tabelle 3 sind die so berechneten Absolutwerte für die Ionenradien nebst Differenzen und Differenzenquotienten zusammengestellt.

Die Werte für die Edelgase sind nur zur Orientierung als arithmetisches Mittel aus den benachbarten Ionen hinzugefügt worden. Die Bezeichnung „Bauart des *Ne*, *A*, *Kr*, *X*“ bringt zum Ausdruck, dass den Ionen der gleichen Horizontalreihe die gleiche Elektronenzahl und Anordnung wie den entsprechenden Edelgasen zuzuschreiben ist.

Aus der Tabelle 5 ergibt sich zunächst in Übereinstimmung mit der Erwartung, dass die Radien gleichgebauter Ionen mit wachsender Kernladung fallen, z. B.

---

[1]) Siehe auch W. L. Bragg, loc. cit.

[2]) Z. B. Sulfate, Selenate, Perchlorate, Permanganate.

[3]) Fajans und Herzfeld, loc. cit., S. 322.

Tabelle 3.
Ionenradien in 10^{-8} cm.
(Nur als Schätzung der Absolutwerte zu betrachten)

Bauart des	Gruppe des periodischen Systems				
	VI	VII	VIII	I	II
	$\overset{--}{O}$	$\overset{-}{F}$	Ne	$\overset{+}{Na}$	$\overset{++}{Mg}$
Ne	0·89	0·75	0·63	0·52	0·39
Δ_1	*0·20*	*0·20*	*0·24*	*0·27*	*0·28*
	$\overset{--}{S}$	$\overset{-}{Cl}$	A	$\overset{+}{K}$	$\overset{++}{Ca}$
A	1·09	0·95	0·87	0·79	0·67
Δ_2	*0·06*	*0·07*	*0·10*	*0·12*	*0·20*
	$\overset{--}{Se}$	$\overset{-}{Br}$	Kr	$\overset{+}{Rb}$	$\overset{++}{Sr}$
Kr	1·15	1·02	0·97	0·91	0·87
Δ_3	*0·09*	*0·10*	*0·13*	*0·16*	*0·20*
	$\overset{--}{Te}$	$\overset{-}{J}$	X	$\overset{+}{Cs}$	$\overset{++}{Ba}$
X	1·24	1·12	1·10	1·07	1·07
$\Delta_1 : \Delta_2 : \Delta_3$	*3·3 : 1 : 1·5*	*2·9 : 1 : 1·4*	*2·4 : 1 : 1·3*	*2·3 : 1 : 1·3*	*1·4 : 1 : 1*

$$\overset{--}{O} > \overset{-}{F} > Ne > \overset{+}{Na} > \overset{++}{Mg}$$

usw. Die Zahlenwerte der Tabelle sind angesichts der Annahmen, auf denen ihre Berechnung beruht, nur mit allem Vorbehalt zu benutzen. Die Unsicherheiten, die ihnen anhaften, sind nicht abzuschätzen. So fand H. Schwendenwein[1]), als er nicht mit ruhenden Elektronen, sondern unter Zugrundelegung eines dynamischen Atommodells von A. Landé[2]) rechnete (unter der Annahme $\frac{\overset{-}{Cl}}{\overset{+}{K}} = 1·3$), folgende Werte:

$$\overset{-}{F} = 0·990 \quad \overset{-}{Cl} = 1·232 \quad \overset{-}{Br} = 1·312 \quad \overset{-}{J} = 1·432 \text{ Å}$$

$$\overset{+}{Na} = 0·496 \quad \overset{+}{K} = 0·948 \quad \overset{+}{Rb} = 1·128 \text{ Å},$$

deren Absolutwerte erheblich von denen der Tabelle 3 abweichen[3]). Worauf es hier aber ankommt, nämlich auf die charakteristische

1) Zeitschr. f. Physik **4**, 73 (1921).
2) Verh. d. d. Physik. Ges. **21**, 2, 644, 653 (1919); Zeitschr. f. Physik **2**, 83 (1920).
3) W. L. Bragg, James und Bosanquet [Phil. Mag. (6) **41**, 309 (1921)] gelangten auf Grund experimenteller Daten zu folgenden Zahlen: $\overset{-}{Cl} = 1·02$ Å, $\overset{+}{Na} = 0·67$ Å.

Abstufung der Differenzen, das ist sowohl aus Tabelle 3 wie aus den Zahlenwerten von Schwendenwein zu entnehmen.

Ausser der schon erwähnten Abnahme der Quotienten der Radien gleichgebauter Ionen mit zunehmender Gesamtelektronenzahl zeigen die Zahlen von Schwendenwein innerhalb derselben Gruppe des periodischen Systems ebenfalls die Gültigkeit der Ungleichungen (9) und (10). Da die mit diesen wiedergegebene Abstufung der Zahlenwerte sich, wie erwähnt, auch in zahlreichen anderen physikalischen Eigenschaften von Elementen und Verbindungen wiederfindet (Ungleichung [5]), so ist man wohl berechtigt, ungeachtet der Unsicherheit der Absolutwerte der Ionenradien ihre Abstufung für reell zu halten und später zu weiteren Schlüssen zu verwenden.

4. Die Reihenfolge der noch nicht berechenbaren Atomionen-Radien.

Sie lässt sich in den Horizontalreihen des periodischen Systems (Tabelle 6) aus den Modellvorstellungen entnehmen. Verschiedene Ionen mit gleicher Struktur, also mit gleicher Zahl und Verteilung der Elektronen, unterscheiden sich lediglich durch die Kernladung. Es ist ohne weiteres einzusehen, dass der Radius solcher Ionen um so kleiner wird, je grösser die Kernladung ist. Die Reihenfolge der Kernladungen gibt also direkt die Reihenfolge der Ionengrössen. Das gleiche sieht man an der von Bohr gegebenen Formel für den Radius von Atomen mit Elektronenringen[1])

$$a = \frac{a_1 n^2}{Z - s},$$

worin a_1 den Radius des H-Atoms, n die Quantenzahl, Z die Kernladung und s die Abschirmungskonstante bedeutet. (Die letztere gibt den Betrag an, um den die Anziehung der Elektronen durch die Kernladung infolge der gegenseitigen Abstossung der Elektronen verringert wird.) Es ist wahrscheinlich, dass bei räumlichen Elektronenanordnungen eine Gleichung von ähnlichem Bau:

$$a = \frac{A}{Z - s}$$

gilt, worin A eine Konstante ist. So findet denn auch A. Landé[2]) unter Zugrundelegung eines dynamischen Atommodells mit räumlich

---

1) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Braunschweig 1919, 1. Aufl., S. 71 ff.
2) Zeitschr. f. Physik 2, 380 (1920).

verteilten Elektronenbahnen

$$\overset{-}{F} > \overset{}{Ne} > \overset{+}{Na}: \; \overset{-}{F} = 0{\cdot}875; \; Ne = 0{\cdot}714; \; \overset{+}{Na} = 0{\cdot}605 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Bei gleichgebauten Ionen wächst also der Ionenradius in den Horizontalreihen von rechts nach links.

Über die Reihenfolge der Ionengrössen in den Vertikalreihen können die Volumverhältnisse isomorpher Substanzen Auskunft geben. Das Bestreben, aus den Molekularvolumina von Verbindungen etwas über die Volumverhältnisse der Atome oder deren „Wirkungssphären" zu erfahren, findet man schon in den Arbeiten von Schröder[1]). Barlow und Pope[2]) gelangten durch die Annahme, dass den Atomen in Kristallen eine bestimmte Einflusssphäre zukomme, dazu, auf die Reihenfolge der Atomwirkungssphären zu schliessen. Sie ermittelten so:

$$F < Cl < Br < J$$

$$K < Rb < Cs.$$

W. L. Bragg[3]) nahm die Annahme von Barlow und Pope wieder auf. Er versuchte, die absoluten Dimensionen der Wirkungssphären durch weitere Annahmen und Anwendung seiner Forschungsergebnisse über Kristallstrukturen zu ermitteln. W. L. Bragg schreibt aber selber den Zahlenwerten — er gibt Absolutwerte in 10^{-8} cm an — keine physikalische Bedeutung zu, sondern hält sie nur für praktisch verwertbar bei Erforschung unbekannter Strukturen. Beim Abschluss der vorliegenden Arbeit erschien eine Abhandlung von P. Niggli[4]), der nach seinen eigenen Worten zu Resultaten gelangt, die mit denen von W. L. Bragg bis in die Einzelheiten übereinstimmen. Die umfangreichen Tabellen von P. Niggli über die Molekularvolumina von kristallisierten Verbindungen konnten zur Ergänzung und Prüfung des gesammelten Materials noch benutzt werden.

Nach den Ergebnissen des Abschnitts I. über die Oberflächenbeschaffenheit der Ionen und die verschiedenen Ionenarten, sowie über die Beziehung zwischen Gitterabstand und Ionengrösse lässt sich sagen, dass nicht nur die gleiche Struktur des Kristallgitters selbstverständliche Voraussetzung beim Vergleich der Molekularvolumina ist, sondern dass auch der Bau der Ionen berücksichtigt werden muss. Aus den

---

[1]) Siehe S. Smiles und R. O. Herzog, Chem. Konst. u. physik. Eigenschaften, Dresden **1914**, S. 26.

[2]) Loc. cit. Siehe auch Smiles und Herzog, loc. cit., S. 28.

[3]) Phil. Mag., Aug. 1920, S. 169.

[4]) Zeitschr. f. Krist. **56**, 12—45 (1921).

verschiedenen Volumina der gleichgebauten *Li*- und *Na*-Halogenide lässt sich von vornherein auf die Ionengrössen von $\overset{+}{Li}$ und $\overset{+}{Na}$ ebensowenig ein Schluss ziehen wie aus der fast völligen Identität der Volumina der $\overset{++}{Mg}$- und $\overset{++}{Zn}$-Salze. Es lässt sich demnach sagen:

Die Reihenfolge der Molekularvolumina gleichstrukturierter Verbindungen gibt die Reihenfolge der Ionenradien nur dann wieder, wenn diese bei gleicher Ladung die gleiche Zahl von Aussenelektronen haben.

Tabelle 4.

Ionentypus	Beispiel	Reihenfolge der Mol.-Vol.	Reihenfolge der Ionengrössen	Gruppe des period. Systems
	$M_2(SO_4)_3$	*Al* 126·3 *Sc* 146·7 *La* 157	$\overset{3+}{Al} < \overset{3+}{Sc} < \overset{3+}{Y} < \overset{3+}{La}$	III
	M_2O_3	*Al* 25·6 *Sc* 35·8 *Y* 44·7 *La* 50 – 61	„	—
	$MF_6Zn\,6\,H_2O$	*Si* 147·6 *Ti* 159·3 *Zr* 167·4	$\overset{4+}{Si} < \overset{4+}{Ti} < \overset{4+}{Zr}$	IV
Edelgas (8)	$Pb_4(MO_4)_3\,.\,PbCl$	*P* 191 *V* 205·9	$\overset{5+}{P} < \overset{5+}{V} < \overset{5+}{Nb} < \overset{5+}{Ta}$(?)	V
	M_2O_5	*V* 48·0 *Nb* 48·7—61? *Ta* 55·3—60·3?	„	—
	Na_2MO_4	*S* 53·1 *Cr* 59·2	$\overset{6+}{S} < \overset{6+}{Cr}$	VI
	$PbMO_4$	*Mo* 52·8—53·9 *W* 55·3	$\overset{6+}{Mo} < \overset{6+}{W}$	—
	KMO_4	*Cl* 54·9 *Mn* 58·5	$\overset{7+}{Cl} < \overset{7+}{Mn}$	VII
	$(NCS)_7Sr\,.\,M_2Cs_3$	*Cu* 353·8 *Ag* 373·2	$\overset{+}{Cu} < \overset{+}{Ag} < \overset{+}{Au}$	I
	M_2Te	*Ag* etwa 41 *Au* etwa 47		
$\overset{+}{Cu}$, $\overset{+}{Ag}$ (18)	MCO_3	*Zn* 28·2 *Cd* 34·8	$\overset{++}{Zn} < \overset{++}{Cd}$	II
	$RbM(SO_4)_2\,12\,H_2O$	*Ga* 287 *In* 295	$\overset{3+}{Ga} < \overset{3+}{In}$	III
	MO_2	*Sn* 20·9 *Pb* 27·9	$\overset{4+}{Sn} < \overset{4+}{Pb}$	IV
$\overset{+}{Tl}$ (20)	M_2O_3 (mkl. od. rh.)	*As* 47·7 *Sb* 51·8 *Bi* 54·5?	*As* < *Sb* < *Bi* (?)	V
$\overset{++}{Mn}$ (Übergangsionen)	$Rb_2M(SO_4)_2\,.\,6\,H_2O$	*Ni* 204·92 *Co* 207·28 *Fe* 209·22 *Mn* 213·66	$\overset{++}{Ni} < \overset{++}{Co} < \overset{++}{Fe} < \overset{++}{Mn}$	—
$\overset{3+}{Fe}$	M_2O_3	*Fe* 30·1 *Cr* 30·1 *Ti* 31·3	$\overset{3+}{Fe} \cong \overset{3+}{Cr} < \overset{3+}{Ti}$	—

Hierbei wird vorausgesetzt, dass die Abweichungen von der die Additivität ausdrückenden Gleichung (6)

$$r = \alpha a + \beta k$$

stets erheblich kleiner sind, als die Differenzen der in den Vertikalreihen stehenden Ionen, so dass diese nicht verdeckt werden können. In Tabelle 4 folgt ein Auszug aus dem Material, das sich aus den Angaben in der Chemischen Kristallographie von P. Groth[1]), sowie den Tabellen von P. Niggli[2]) (die ebenfalls auf Groths Werk zurückgehen) zusammenstellen liess. Die Tabelle beschränkt sich streng auf den Vergleich von Ionen, deren Aussenschale sehr wahrscheinlich als gleich anzusehen ist.

Auf Grund des Materials der Tabelle 4 lässt sich folgender Satz aussprechen:

Tabelle 5.

Molekularvolumina der Sulfate vom Typus $\overset{II}{M}\overset{I}{M}_2(SO_4)_2 . 6H_2O$

(nach Tutton, zitiert nach Groth)[3]).

	K	Δ_1	*Rb*	Δ_2	*Cs*
Ni	195·65	*9·27*	204·92	*12·99*	217·91
Δ	*0·51*	—	*0·66*	—	*0·06*
Zn	196·16	*9·42*	205·58	*12·39*	217·97
Δ	*0·42*	—	*0·60*	—	*0·99*
Mg	196·58	*9·60*	206·18	*12·78*	218·96
Δ	*1·25*	—	*1·10*	—	*1·34*
Co	197·83	*9·45*	207·28	*13·02*	220·30
Δ	*0·46*	—	*0·27*	—	— *0·11*
Cu	198·29	*9·26*	207·55	*12·64*	220·19
Δ	*1·80*	—	*1·67*	—	*2·45*
Fe	200·09	*9·13*	209·22	*13·42*	222·64
Δ	—	—	*4·44*	—	*3·95*
Mn	—	—	213·66	*12·93*	226·59
Δ	—	—	*4·30*	—	*2·65*
Cd	—	—	217·96	*11·28*	229·24

[1]) Chem. Kristallographie, Bd. I und II.

[2]) Loc. cit., S. 30—45.

[3]) Trans. Chem. Soc. **63**, 337 (1893); **69**, 457 (1898). Weitere Literatur Groth, Chem. Krist. II.

Die Grössen der Ionen mit gleicher Aussenschale steigen in den Vertikalreihen des periodischen Systems von oben nach unten. Das vorhandene Material reicht jedoch nur aus, um diesen Satz bis zum 58. Element, dem *Ce* sicherzustellen.

Ob die Ionen der *Em*- wie der $\overset{+}{Au}$-Schale wirklich grösser als die der *X*- bzw. $\overset{+}{Ag}$-Schale sind, können erst neue Dichtebestimmungen erweisen. (Sicher ist, dass $\overset{++}{Ra} > \overset{++}{Ba}$.) In der Tabelle 6 sind daher die die Reihenfolge kennzeichnenden Pfeile teilweise gestrichelt.

Die Volumverhältnisse einiger Übergangsionen sind aus Tabelle 5 zu ersehen. Es ist hiernach wahrscheinlich, dass

$$\overset{++}{Mn} > \overset{++}{Fe} > \overset{++}{Co} > \overset{++}{Ni} < \overset{++}{Cu}.$$

Mit Ausnahme des $\overset{++}{Cu}$-Ions fällt also das Volumen mit wachsender Kernladung. (Das $\overset{++}{Cu}$-Ion scheint eine besondere Struktur zu haben, denn es fällt hier ebenso heraus, wie bei den von B. Gossner[1]) studierten Verbindungen $MSiF_6 . 6H_2O$, $MTiF_6 . 6H_2O$, $MZrF_6 . 6H_2O$.)

Da diese Ionen nach I. 5. nicht dieselbe, sondern nur eine ähnliche Aussenschale haben, ist der Schluss vom Volumen auf die Ionengrösse nicht sicher. Es ist aber wahrscheinlich, dass sie nach $a = \frac{A}{Z-s}$ ihren Radius nur langsam ändern werden, da hier infolge der schrittweisen Elektronenzunahme mit Z auch s, wenn auch langsamer, wächst[2]). Mit Sicherheit lässt sich nur sagen, dass die abstossenden Feldwirkungen in der Reihe vom $\overset{++}{Mn}$ zum $\overset{++}{Ni}$ kleiner werden.

III. Übersicht über die Atomionen.

Die bisherigen Ergebnisse sind in der Tabelle 6 zusammengefasst, die eine Erweiterung der von Kossel[3]) gegebenen Tabelle, deren Anordnung fast ganz übernommen wurde, darstellt. Die Erweiterungen bestehen in der Hinzufügung der Ionen, die einen anderen Bau als die Ionen vom Edelgastypus haben, in der Angabe der Reihenfolge der Ionenradien und in der Hinzufügung der Elektronenverteilungszahlen, die Bohr für die Edelgase gab. Hinzugefügt wurden auch die Ionen

---

1) Zeitschr. f. Krist. **44**, 417–518 (1908).

2) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, I. Aufl., 1919, Tabelle für *s*-Werte bei Elektronenringen, S. 84.

3) Loc. cit. S. 251.

Tabelle 6.

Übersicht über die Atomionen.

Ladung −4	Ladung −3	Ladung −2	Ladung −1	Edelgas	Elektronenverteilung	Elektr. Anzahl	Ladung +1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8
					Ionen mit 0 Aussenelektronen									
—	—	—	—	—	0	0	*H*	—	—	—	—	—	—	—
					Ionen vom *He*-Typus mit 2 Aussenelektronen									
—	—	—	*H*	*He*	2	2	*Li*	*Be*	*B*	*C*	*N*	(*O*)	(*F*)	—
					Ionen vom Typus *Ne*, *A*, *Kr*, *X*, *Em* mit 8 Aussenelektronen									
C	*N*	*O*	*F*	*Ne*	2, 8	10	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*	*P*	*S*	*Cl*	—
Si	*P*	*S*	*Cl*	*A*	2, 8, 8	18	*K*	*Ca*	*Sc*	*Ti*	*V*	*Cr*	*Mn*	—
Ge	*As*	*Se*	*Br*	*Kr*	2, 8, 18, 8	36	*Rb*	*Sr*	*Y*	*Zr*	*Nb*	*Mo*	—	*Ru*
Sn	*Sb*	*Te*	*J*	*X*	2, 8, 18, 18, 8	54	*Cs*	*Ba*	*La*	*Ce*	—	—	—	—
—	—	—	—	—	2, 8, 18, (40)	(68)	—	—	—	—	*Ta*	*W*	—	*Os*
Pb	*Bi*	*Po*	—	*Em*	2, 8, 18, 32, 18, 8	86	—	*Ra*	(*Ac*)	*Th*	(*Pa*)	*U*	—	—
					Ionen vom Typus $\overset{+}{Cu}$, $\overset{+}{Ag}$, $\overset{+}{Au}$ mit (18) Aussenelektronen									
—	—	—	—	—	2, 8, (18)	28	*Cu*	*Zn*	*Ga*	*Ge*	*As*	*Se*	(*Br*)	—
—	—	—	—	—	2, 8, 18, (18)	46	*Ag*	*Cd*	*In*	*Sn*	*Sb*	*Te*	*J*	—
—	—	—	—	—	2, 8, 18, (32), (18)	78	*Au*	*Hg*	*Tl*	*Pb*	*Bi*	(*Po*)	—	—
					Ionen vom Typus des $\overset{+}{Tl}$									
—	—	—	—	—	2, 8, (20)	30	—	*Ge*	*As*	*Se*	*Br*	—	—	—
—	—	—	—	—	2, 8, 18, (20)	48	*In*	*Sn*	*Sb*	*Te*	*J*	—	—	—
—	—	—	—	—	2, 8, 18, (32), (20)	80	*Tl*	*Pb*	*Bi*	—	—	—	—	—
					Übergangsionen mit gleicher Ladung									
							Ladung konstant + 2 (oder konstant + 3, + 4)							
—	—	—	—	—	2, 8, (10 bis 2, 8, (17)	20 – 27	*Ti*	*V*	*Cr*	*Mn*	*Fe*	*Co*	*Ni*	*Cu*
—	—	—	—	—	—	39 – 44	—	*Nb*	(*Mo*)	—	*Ru*	*Rh*	*Pd*	—
—	—	—	—	—	—	55 – 69	*Ce*	seltene Erden						
—	—	—	—	—	—	74 – 76	—	—	—	—	*Os*	*Ir*	*Pt*	—

↓ Ionenradien wachsen (abwärts, rechts der Tabelle)

← Ionenradien wachsen

$\overset{4-}{Sn}$, $\overset{4-}{Pb}$ und $\overset{3-}{Bi}$, da diese vielleicht in den von Paneth[1]) entdeckten Wasserstoffverbindungen auftreten.

Kossel lässt in seiner schon erwähnten Tabelle auf *Ce* (CeO_2) folgen: *Pr* (Pr_2O_5)? und *Nd* (Nd_2O_6)?, die er mit Fragezeichen versieht, da sie in der Literatur als „möglicherweise" existierend, bezeichnet werden[2]). Hier wurden statt der hypothetischen Ionen $\overset{5+}{Pr}$ und $\overset{6+}{Nd}$ die bestimmt fünf-, sechs- und achtwertig auftretenden Elemente *Ta*, *W* und *Os* hinter dem *Ce* eingesetzt.

Die Zusammengehörigkeit von *Ta* und *Nb*, *W* und *Mo* ist gerade in den kristallochemischen Beziehungen so innig, dass trotz des grossen Sprunges der Ordnungszahl *Ce* 58, *Ta* 73 (der durch die 14 seltenen Erden verursacht ist) kein Unterschied gegenüber dem Grad der Verwandtschaft von *Cs* und *Rb*, *Ba* und *Sr* sich bemerkbar macht. Es ist daher möglich, dass den Ionen $\overset{5+}{Ta}$, $\overset{6+}{W}$, $\overset{8+}{Os}$ aussen eine Achterschale zukommt, die sich bis zum $\overset{+}{Au}$ (2, 8, 18, 32, 18) zur 18-Schale ebenso auffüllt wie die *A*-Schale zur 18-Schale beim $\overset{+}{Cu}$-Ion. In der Tabelle ist für die fraglichen Ionen nur 2, 8, 18 (40) aufgenommen.

Die Klammern um einige Elementensymbole zeigen an, dass entsprechend geladene Ionen noch nicht beobachtet wurden oder nicht ganz sichergestellt sind.

Die in Tabelle 6 wiedergegebenen Verhältnisse sind auch in Fig. 2 leicht zu überblicken. Nach dem Vorgange Kossels[3]), der die Ionen bis zum $\overset{4+}{Ce}$ behandelte, wurden die Gesamtelektronenzahlen E der Ionen als Ordinaten gegen die Ordnungszahlen Z als Abszissen aufgetragen. Die neutralen Atome liegen dann sämtlich auf einer unter 45° geneigten Geraden, da bei ihnen $E = Z$ ist. Die Ionen mit gleichen Aussenschalen und stetig zunehmender Ladung, also die Ionen vom Typus

a) der Edelgase, b) des $\overset{+}{Cu}$, $\overset{+}{Ag}$, $\overset{+}{Au}$, c) des $\overset{++}{Ge}$, $\overset{+}{Jn}$, $\overset{+}{Tl}$

liegen auf Parallelen zur Abszisse; sie sind je nach der Zahl der Aussenelektronen durch verschiedene Zeichen dargestellt.

Die Übergangsionen dagegen mit konstant bleibender Ladung und vermutlich wechselnder Elektronenzahl (I, 5) in der Aussenschale liegen auf Geraden unter 45°; sie sind durch Kreisringe dargestellt.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **51**, 1704 (1918); derselbe und E. Winternitz, ebenda S. 1728; derselbe und O. Nörring, ebenda **53**, 1693 (1920).

[2]) Brauner, Abeggs Handbuch III 1, S. 169 und 172.

[3]) Loc. cit. S. 255.

Die gestrichelten Horizontalen deuten an, welche Besetzungszahlen der Aussenschalen sich in den von Bohr für die *Em* gegebenen Zahlen wiederfinden. Letztere Zahlen sind am rechten Rand der Fig. 2 bei den zugehörigen Horizontalen angeschrieben.

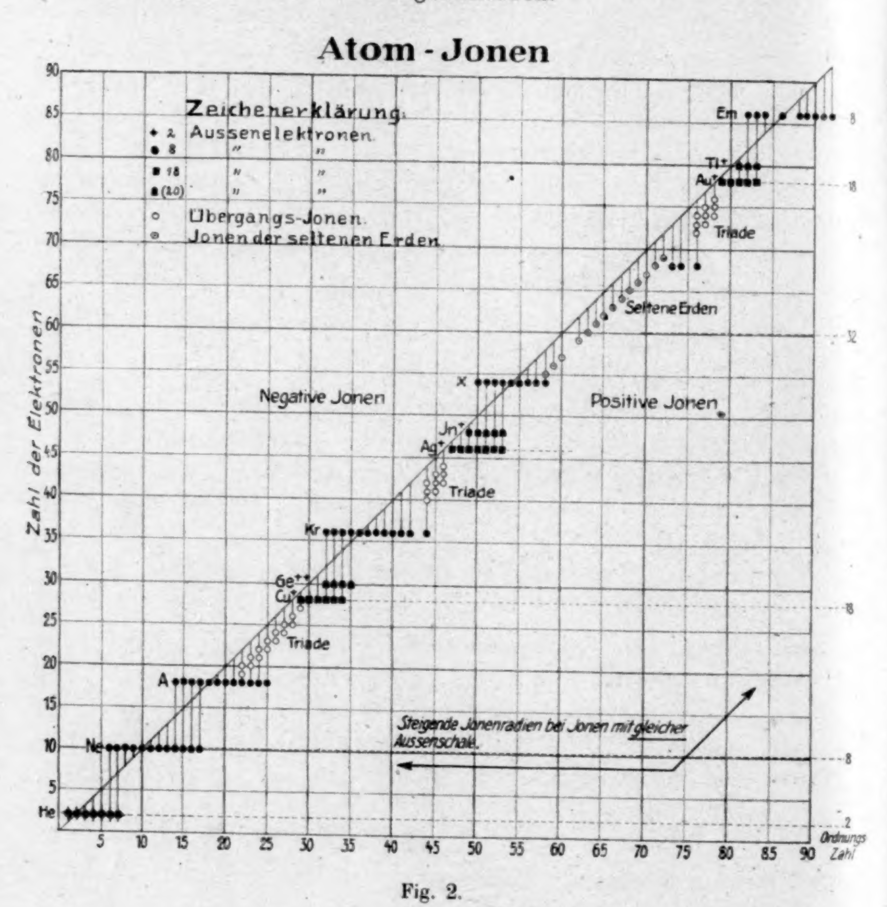


Fig. 2.

IV. Komplexionen.

1. Die Arten der Komplexionen.

Bei der grossen Häufigkeit der zusammengesetzten Ionen ist es notwendig, wenigstens die wichtigsten Arten und die Reihenfolge ihrer Grössen kurz zu besprechen.

Aus der grossen Zahl der Komplexionen werden hier nur die herausgegriffen, bei denen sich um ein Zentralion gruppieren:

1. Mehrere Ionen der 7. Gruppe z. B. $[SiF_6]^{--}$,
2. Mehrere Ionen der 6. Gruppe z. B. $[MnO_4]^{-}$,
3. Mehrere Wasserstoffatome oder Ionen z. B. $(NH_4)^{+}$.

Mit Kossel (und im Gegensatz zu Langmuir[1]) wird versuchsweise angenommen, dass die Bestandteile dieser Komplexionen Atomionen sind, die durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten werden. Diese Auffassung gestattet Überschlagsrechnungen und hat bisher zu keinen Widersprüchen geführt. In Kristallgittern hat man röntgenometrisch bisher nur die Gruppen CO_3 im Calcit und NO_3 in $NaNO_3$ deutlich von den anderen Atomen unterscheiden können. Dagegen gelang es L. Vegard[2]) z. B. nicht, aus seinen Aufnahmen von Zirkon $ZrSiO_4$ und Ytterspat YPO_4, die beide das gleiche Gitter aufweisen, auf eine besondere Gruppe $[SiO_4]$ bzw. $[PO_4]$ zu schliessen, und erst durch Zuteilung verschieden entfernter O-Atome zu einem bestimmten Si bzw. P glaubt Niggli, auch im Kristallgitter $[SiO_4]$ und $[PO_4]$ unterscheiden zu können. Da es sich im allgemeinsten Fall beim Zusammentritt mehrerer Ionenarten, z. B. $\overset{4+}{Zr}$, $\overset{4+}{Si}$ und $4\,\overset{--}{O}$, zu einem Kristall nur um die Einstellung des Gleichgewichts zwischen der elektrostatischen Anziehung entgegengesetzt geladener Ionen und der Abstossung der Elektronenhüllen handelt, liegt kein Grund vor, besonders ausgezeichnete Gruppen (hier $[SiO_4]$ als komplexes Anion) auch noch im Kristall aufzusuchen.

Derartige Gruppen werden sich erst dann im Kristall deutlich absondern, wenn die Verhältnisse der Ionenradien einerseits, die Verteilung der Ladungen bei den positiven Ionen andererseits, besonders günstig liegen. Bei $ZrSiO_4$ setzen sich $4\,\overset{--}{O}$-Ionen ins Gleichgewicht mit einem $\overset{4+}{Zr}$- und einem $\overset{4+}{Si}$-Ion, die zwar verschiedene Ionenradien haben, aber gleiche Ladungen tragen. Offenbar reichen, wie der Befund Vegards zeigt, die Unterschiede in den Ionenradien nicht aus, um SiO_4-Ionen im Kristall deutlich gesondert hervortreten zu lassen. Dagegen ist wahrscheinlich, dass in der Reihe

$$\overset{+}{Na}\,\overset{7+}{Cl}O_4,\quad \overset{2+}{Mg}\,\overset{6+}{S}O_4,\quad \overset{3+}{Al}\,\overset{5+}{P}O_4,\quad \overset{4+}{Si}\,\overset{4+}{Si}O_4$$

---

1) Dieser nimmt z. B. beim $\overset{--}{SO_4}$-Ion an, dass O und S Elektronen derartig gemeinsam haben, dass nicht nur O, sondern gleichzeitig S Elektronenkuben „aufbauen“, indem sie Elektronen gemeinsam haben. Nöheres J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 868 (1919).

2) Phil. Mag. **32**, 65—95, 505—518 (1916); **33**, 395—438 (1917), zitiert nach P. Niggli und K. Faesy, Zeitschr. f. Krist. **56**, 120 (1921).

die Verteilung der Ladungen der positiven Ionen beim $NaClO_4$ genügend verschieden ist (1 und 7), um den Komplex $[ClO_4]$ auch im Kristall hervortreten zu lassen.

Bei $\overset{2+}{Ca}\overset{4+}{C}O_3$ und $\overset{+}{Na}\overset{5+}{N}O_3$ kommt zu den Ladungsunterschieden noch begünstigend hinzu, dass die Radien des $\overset{4+}{C}$ und $\overset{5+}{N}$ sehr klein sind gegenüber den Radien von $\overset{++}{Ca}$ und $\overset{+}{Na}$. Die $\overset{--}{O}$-Ionen können

Tabelle 7.

Komplexionen vom Typus MO_4 (Anionen der Orthosäuren).

Das Zentralion hat den Bau des	Ladung des Zentralions				
	+4	+5	+6	+7	+8
	Ladung des Komplexions				
	−4	−3	−2	−1	±0
Ne 2, 8	SiO_4	PO_4	SO_4	ClO_4	—
A 2, 8, 8	TiO_4	VO_4	CrO_4	MnO_4	—
Kr 2, 8, 18, 8	ZrO_4	NbO_4	MoO_4	—	RuO_4
2, 8, 18, (40)	—	TaO_4	WO_4	—	OsO_4
Em 2, 8, 18, 32, 18, 8	ThO_4	—	UO_4	—	—
$\overset{+}{Cu}$ 2, 8, (18)	GeO_4	AsO_4	SeO_4	—	—
$\overset{+}{Ag}$ 2, 8, 18, (18)	SnO_4	SbO_4	TeO_4	JO_4	—
$\overset{+}{Au}$ 2, 8, 18, (32), (18)	PbO_4	—	—	—	—

↓ Die Radien der Komplexionen wachsen mit den Radien der Zentralionen.

← Die Radien der Zentralionen und der Komplexionen wachsen. ←

sich so nahe um $\overset{4+}{C}$ bzw. $\overset{5+}{N}$ gruppieren, dass die Anionen $(\overset{--}{CO_3})$ und $(\overset{-}{NO_3})$ noch im Kristall erhalten bleiben.

Wenn in der Tabelle 7 eine Reihe von komplexen Anionen aufgeführt wird, so soll damit ebensowenig gesagt sein, dass diese Anionen noch im Kristall erhalten sind, als etwa mit der Formel $NaCl$ ausgedrückt wird, dass $NaCl$-Moleküle im Kristall auftreten.

Nur in den besonderen, soeben besprochenen Fällen wird man

einen Teil der Anionen, die vielfach in Lösung bekannt sind, auch noch im Kristall vorgebildet finden.

Für Komplexionen, in denen Halogenionen auftreten, gelten ganz entsprechende Überlegungen.

2. Die Reihenfolge der Grössen der Komplexionen

ergibt sich aus folgender Überlegung:

In der Ionenreihe $(SiO_4)^{4-}$, $(PO_4)^{3-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(ClO_4)^{-}$ fallen nach Tabelle 6 die Radien der gleichgebauten Zentralionen (*Ne*-Schale) mit steigender Kernladung.

Mit dem Steigen der Kernladung wächst zugleich die positive Überschussladung des Zentralions von 4 bis 7, wodurch die vier $\overset{--}{O}$-Ionen immer stärker an das Zentralion herangeholt werden. Da beide Faktoren in gleicher Richtung wirken, ist also zu erwarten, dass die Grösse der Komplexionen vom $(SiO_4)^{4-}$ zum $(ClO_4)^{-}$ abnimmt. Daraus sieht man auch ohne weiteres ein, dass die Reihenfolge der Grössen der Komplexionen innerhalb derselben Gruppen des periodischen Systems die gleiche ist wie die der Zentralionen, wenn letztere gleiche Aussenschale haben.

Ob man aus den Volumverhältnissen von isomorphen Salzen mit Komplexionen auf die Grösse der letzteren auch dann schliessen darf, wenn die Zentralionen der Komplexe verschiedene Aussenschalen haben, z. B. bei Sulfaten und Selenaten, erscheint sehr fraglich, da man ja im Kristall nur in wenigen Fällen ein scharf ausgeprägtes Komplexion mit einer Hülle von gleichartigen negativen Ionen wiederfinden wird.

Es ist nunmehr möglich, das Kosselsche Schema[1]) eines Ions vom Typus MO_4 ein wenig zu erweitern. In der Fig. 3 ist die gegenseitige Abstossung der Elektronenhüllen, sowie die Reihenfolge der der Ionengrössen schematisch berücksichtigt. Die $\overset{--}{O}$-Ionen sind natürlich räumlich angeordnet zu denken; sie sind erheblich grösser als die gleichgebauten Ionen $\overset{4+}{Si}$, $\overset{5+}{P}$, $\overset{6+}{S}$, $\overset{7+}{Cl}$. Der Gesamtdurchmesser selbst des kleinsten vorkommenden Komplexions dürfte erheblich grösser sein als der der grössten Atomionen (etwa $\overset{--}{Te}$, vielleicht auch $\overset{4-}{Pb}$).

Die Komplexionen und die Verbindungen mit Wasserstoff nehmen eine besondere Stellung ein, da sie imstande sind, entweder

---

[1]) Loc. cit. S. 293.

Atomionen isomorph zu vertreten, oder sich gegenseitig zu ersetzen. Es gehören hierher die Ionen bzw. Atomgruppen: $(\dot{C}H_3)$, $(\overset{+}{N}H_4)$, $(O\overset{-}{H})$, sowie ferner die Moleküle NH_3, H_2O, HF, in denen das Zentralatom sicher nicht wie bei den andern Komplexionen als positives Ion auftritt.

Möglich ist, dass das Zentralatom in allen diesen Fällen zum *Ne* aufbaut, und dass die $\overset{+}{H}$-Kerne sich mit diesen negativen Zentralionen ins Gleichgewicht setzen. Von Interesse ist hier die isomorphe Vertretbarkeit obiger Gruppen:

(CH_3) und (Cl) ersetzen einander nach P. Groth[1]) in organischen Verbindungen fast ohne Änderung der kristallographischen Verhältnisse.

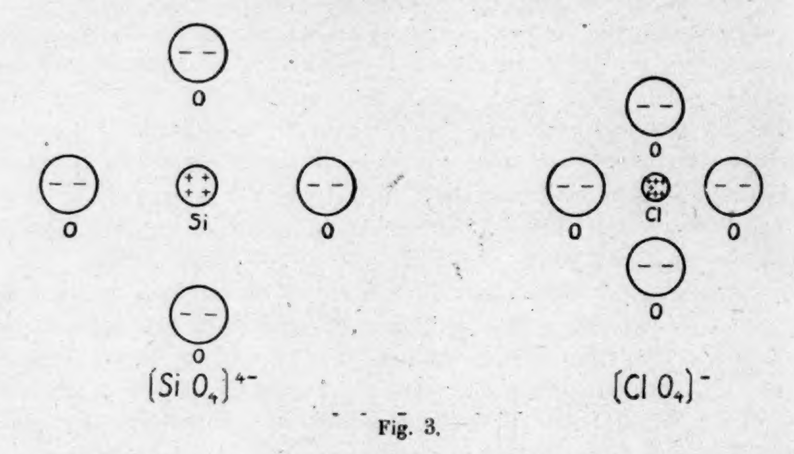


Fig. 3.

$(\overset{+}{N}H_4)$ steht nach den umfangreichen Forschungen Tuttons[2]) stets dem $\overset{+}{Rb}$ besonders nahe. Dass auch NH_3 und OH_2 einander vertreten, stellte kürzlich Steinmetz[3]) bei den trigonalen Verbindungen

$$Co(NH_3)_6\ Co(CN)_6$$

und

$$Co(NH_3)_5 H_2O\ .\ Co(CN)_6$$

fest, deren Winkel fast völlig übereinstimmen.

Schliesslich vertreten sich auch $O\overset{-}{H}$ und $\overset{-}{F}$ isomorph in den Mi-

---

1) Elemente der phys. und chem. Kristallogr. München 1921, S. 283.

2) Proc. Roy. Soc., A **96**, 156—84 (1919).

3) Ich danke Herrn Dr. Steinmetz bestens für die Erlaubnis, diesen noch unveröffentlichten Befund benutzen zu dürfen.

neralien Wagnerit $= PO_4Mg(MgF)$ und Triploidit $PO_4(MnFe)(Mn.OH)$ sowie im Topas $SiO_4F_2Al_2$[1]).

Die isomorphe Vertretbarkeit bedeutet nach I, 2 Ähnlichkeit in der Feldwirkung, so dass man folgende Reihe zusammenstellen kann (siehe auch Abschnitt V):

$$\frac{(CH_3)}{(Cl)};\quad \frac{(\overset{+}{NH_4})}{\overset{+}{Rb}};\quad \frac{NH_3}{OH_2};\quad \frac{(O\bar{H})}{\bar{F}}.$$

3. Gitterabstand und Komplexionengrösse.

Für die spätere Behandlung von Fällen kristallochemischer Verwandtschaft, in denen Komplexionen auftreten (z. B. $CaCO_3$, $NaNO_3$) ist die Kenntnis einer Beziehung zwischen dem Gitterabstand [bzw. den topischen Parametern[2])] und der Grösse komplexer Ionen notwendig. Kompliziertere Gitter, etwa das des $CaCO_3$, sind der Berechnung noch nicht zugänglich gemacht worden, so dass man auf eine theoretisch begründete Beziehung, wie sie in der Interpolationsgleichung (6) von Fajans und Herzfeld vorliegt, noch verzichten muss.

Man kann jedoch aus längst bekannten Volumbeziehungen ausreichende Schlüsse ziehen.

Gelegentlich der Besprechung der Isomorphieverhältnisse zwischen K_2SO_4, K_2CrO_4, K_2MnO_4 und K_2SeO_4 sagt Groth[3]): „Es scheinen für die gegenseitige Vertretung der säurebildenden Elemente also ähnliche Gesetzmässigkeiten zu herrschen wie bei der Ersetzung eines Alkalimetalls durch ein anderes.“

Mit der letzteren Gesetzmässigkeit sind die von Tutton[4]) genau studierten gesetzmässigen Änderungen der Mol.-Vol. und der topischen Parameter gemeint, welche diese beim Ersatz von K durch Rb, Cs, NH_4, Tl in Sulfaten, Doppelsulfaten usw. erfahren.

Bereits O. Petterson[5]) hatte festgestellt, dass die Selenate von

[1]) P. Groth, loc. cit. S. 310.

[2]) Topische Parameter oder topische Achsen sind die Längen der Kanten eines Parallelepipeds, dessen Vol. gleich dem Mol.-Vol. der betreffenden Substanz ist und dessen Kanten den kristallographischen Achseneinheiten der Substanz parallel und proportional sind. Die topischen Parameter werden mit χ, ψ und ω bezeichnet. Siehe auch W. Nernst, Theor. Chemie, 7. Aufl., S. 372; P. Groth, Elemente der phys. und chem. Krist. 1921, S. 278.

[3]) Chem. Krist. II, 326.

[4]) Proc. Roy. Soc. **79**, 370 (1907); Ausz. z. Krist. **44**, 130 (1907).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 1559 (1876).

K, *Rb*, *Cs*, NH_4 ein um einen annähernd konstanten Betrag grösseres Mol.-Vol. haben, als die entsprechenden Sulfate.

Die Tabelle 8 zeigt, dass ganz ähnlich wie bei den binären Verbindungen der Tabellen 1—3 der Ersatz eines Anions (oder eines Kations) eine in roher erster Annäherung konstante Änderung des Gitterabstandes, hier des damit proportionalen topischen Parameters, verursacht und dass die Abweichungen von der Additivität denselben Gang zeigen wie bei den Alkalihalogeniden der Tabelle 1. Ähnlich wie

Tabelle 8.

Molekularvolumina in ccm und topische Parameter nach Tutton[1]).

Mol.-Vol.

	K_2	Δ_1	Rb_2	Δ_2	Cs_2
SO_4	64·91	*8·43*	73·34	*11·24*	84·58
Δ	*6·76*	—	*6·60*	—	*6·51*
SeO_4	71·67	*8·27*	79·94	*11·15*	91·09
		χ[2])			
SO_4	3·8810	*0·1494*	4·0304	*0·1883*	4·2187
Δ	*0·1481*	—	*0·1368*	—	*0·1270*
SeO_4	4·0291	*0·1381*	4·1672	*0·1785*	4·3457
		ψ[2])			
SO_4	3·8574	*0·1465*	4·0039	*0·1810*	4·1849
Δ	*0·1494*	—	*0·1276*	—	*0·1191*
SeO_4	4·0068	*0·1247*	4·1315	*0·1725*	4·3040
		ω[2])			
SO_4	4·9964	*0·2402*	5·2366	*0·2809*	5·5175
Δ	*0·1207*	—	*0·1095*	—	*0·0883*
SeO_4	5·1171	*0·2290*	5·3461	*0·2597*	5·6058

den Alkalihalogeniden nehmen nämlich die Differenzen der Gitterabstände zwischen Sulfaten und Selenaten mit dem Wachsen der Abstände ab; z. B. bei den χ-Werten: *K* 0·1481, *Rb* 0·1368, *Cs* 0·1270. Die gleiche Gesetzmässigkeit ist in anderen Reihen isomorpher Verbindungen zu konstatieren. Da aber die Abweichungen von der Additivität klein sind, darf der Schluss gezogen werden, dass die Gitterabstände komplizierterer Salze in den verschiedenen Richtungen sich

[1]) Proc. Roy. Soc. **79**, 370 (1907); Zeitschr. f. Kryst. **44**, 113 (1908).

[2]) Siehe Anm. auf S. 402, Note 2.

ebenfalls in erster Annäherung additiv zusammensetzen lassen aus einem vom Kation und einem vom komplexen Anion herrührenden Glied

$$r = \alpha a + \beta k,$$

und dass die mit der Gleichung erzielte Annäherung an die Wirklichkeit für die vorliegenden Zwecke als ausreichend angesehen werden kann.

V. Ionen mit verschiedener Struktur der Aussenschale, aber ähnlicher Feldwirkung.

Es wurde bereits erwähnt, dass man bei verschieden gebauten Ionen z. B. $\overset{+}{Ag}$ und $\overset{+}{Na}$, $\overset{++}{Zn}$ und $\overset{++}{Mg}$, $\overset{6+}{Cr}$ und $\overset{6+}{Se}$ aus den Volumverhältnissen[1]) keine Schlüsse auf die Ionengrössen ziehen darf.

Die gegenseitige Feldwirkung zweier benachbarter Ionen im Kristall setzt sich nach den mehrfach zitierten Arbeiten über die Theorie des *NaCl*-Gitters zusammen aus der anziehenden Feldwirkung der Überschussladungen aufeinander (die also bei allen in Tabelle 9 verglichenen Ionen gleich ist) und der abstossenden Feldwirkung der Aussenschalen. Sind die Aussenschalen gleich, dann wächst der Ionenabstand mit wachsendem Ionenradius; sind die Aussenschalen dagegen verschieden, wie im betrachteten Fall, so hat man an Stelle des wachsenden Ionenradius von einer Zunahme der abstossenden Wirkung der Aussenschalen zu sprechen. Die Reihenfolge der Mol.-Vol. gleichstrukturierter Substanzen mit verschieden gebauten Ionen liefert also nur die Reihenfolge der abstossenden Wirkung der Aussenschalen der Ionen. Gleichheit der Mol.-Vol. bedeutet dementsprechend Gleichheit der Feldwirkung der einander vertretenden Ionen.

In Tabelle 9 sind wiederum wie oben die Volumverhältnisse der hierher gehörigen Substanzen im Auszug zusammengefasst. Um zu kennzeichnen, dass das Elementsymbol hier nur die Feldwirkung der Aussenschale, nicht aber der Ionengrösse angibt, sind die Symbole zwischen zwei senkrechte Striche gestellt.

Aus diesem Material lässt sich folgende in Fig. 4 enthaltene Reihe

[1]) P. Niggli stellte in der schon zitierten Arbeit fest, dass nur bei den Elementen der Hauptreihen die Reihenfolge der Volumina der Verbindungen mit der Reihenfolge der Gesamtelektronenzahlen parallel läuft. Das abweichende Verhalten der Elemente der Nebenreihen nennt er Rekurrenzerscheinung.

zusammenstellen, in der die gleichgebauten Ionen mit Edelgasschale durch ausgezogene Striche, dagegen die Ionen der $\overset{+}{Cu}$- und $\overset{+}{Ag}$-Schale durch punktierte Linien als zusammengehörig markiert werden. Aus Fig. 4 in der nur die Volumina von isomorphen Substanzen mit gleichgeladenen Ionen unter sich verglichen werden, ist folgender Schluss zu ziehen:

Tabelle 9.

Beispiel	Reihenfolge der Mol.-Vol.	Reihenfolge der abstossenden Feldwirkung der Aussenschalen	Ladung
$MClO_3$	Na 42·8 Ag 45·45	$\mid \overset{+}{Na} \mid < \mid \overset{+}{Ag} \mid$	+1
MNO_3	Na 37·5 Ag 40·5	„	
M_2SO_4	Na 53·1 Ag 57·5 K 64·91	$\mid \overset{+}{Na} \mid < \mid \overset{+}{Ag} \mid < \mid \overset{+}{K} \mid$	
M_2SeO_4	Na 58·8 Ag 60·5 K 71·67	„	
$M_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$	Na 110·3 Ag 113·8	$(\overset{+}{Na}) < (\overset{+}{Ag})$	
MCl	Li 20·50 Na 27·05	$\mid \overset{+}{Li} \mid < \mid \overset{+}{Na} \mid$	+1
M_2SO_4	Rb 73·34 Tl 73·98 NH_4 74·04	$\mid \overset{+}{Rb} \mid \cong \mid \overset{+}{Tl} \mid \cong \mid \overset{+}{NH_4} \mid$	
MCO_3	Mg 27·8 Zn 28·2	$\mid \overset{++}{Mg} \mid \cong \mid \overset{++}{Zn} \mid$	+2
MCO_3	Ca 36·4 Cd 34·8	$\mid \overset{++}{Ca} \mid > \mid \overset{++}{Cd} \mid$	
MCO_3	Sr 39·7 Pb 40·6	$\mid \overset{++}{Sr} \mid \cong \mid \overset{++}{Pb} \mid$	
$KM(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Al 270·1 Cr 272 Ga 273	$\mid \overset{3+}{Al} \mid \cong \mid \overset{3+}{Cr} \mid \cong \mid \overset{3+}{Ga} \mid$	+3
M_2O_3	Al 25·6 Fe 30·1	$\mid \overset{3+}{Al} \mid < \mid \overset{3+}{Fe} \mid$	
$MF_6Zn \cdot 6H_2O$	Zr 167·4 Sn 166·1	$\mid \overset{4+}{Zr} \mid > \mid \overset{4+}{Sn} \mid$	+4
$MgMCl_6 \cdot 6H_2O$	Sn 223·0 Pt 221·7 Pd 212·7	$\mid \overset{4+}{Sn} \mid > \mid \overset{4+}{Pt} \mid > \mid \overset{4+}{Pd} \mid$	
KH_2MO_4	P 58·2 As 62·5	$\mid \overset{5+}{P} \mid < \mid \overset{5+}{V} \mid \cong \mid \overset{5+}{As} \mid$	+5
$Pb_4(MO_4)_3PbCl$	P 191 V 205·9 As 205·3		
K_2MO_4	S 64·91 Cr 70·8 Se 71·67	$\mid \overset{6+}{S} \mid < \mid \overset{6+}{Cr} \mid < \mid \overset{6+}{Se} \mid$	+6

Die Feldwirkungen der Ionen vom Edelgastypus ändern sich mit zunehmender Kernladung in ganz anderer Weise als die Feldwirkungen der Ionen vom $\overset{+}{Cu}$- und $\overset{+}{Ag}$-Typus.

Während nämlich $\overset{+}{Ag}$ noch zwischen $\overset{+}{K}$ und $\overset{+}{Na}$ in der Feldwirkung steht, kommt das $\overset{++}{Cd}$ dem $\overset{++}{Ca}$ schon sehr nahe. Während das $\overset{++}{Zn}$ dem $\overset{++}{Mg}$ in der Feldwirkung fast völlig gleichkommt, steht das $|\overset{5+}{As}|$ schon beim Ion der nächst höheren Schale, dem $\overset{5+}{V}$, und $|\overset{6+}{Se}|$ ist sogar grösser als $|\overset{6+}{Cr}|$.

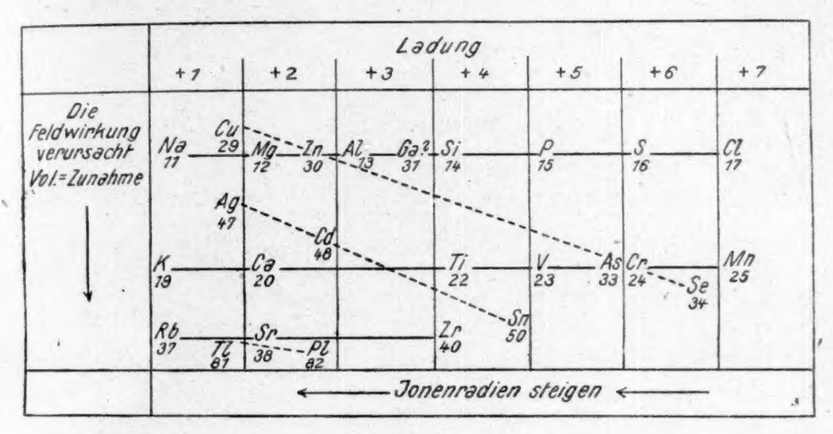


Fig. 4.

VI. Ionengrössen[1]) und Ordnungszahl.

1. Die Kurven der Ionenradien.

Die bisherigen Ergebnisse lassen sich in Fig. 5 überblicken, in der die Ionenradien der Tabelle 3 in Å. E. als Ordinaten gegen die Ordnungszahl Z als Abszissen aufgetragen wurden. Es resultieren so die ausgezogenen Kurvenstücke I, II, III, IV, in denen der steile Abfall der Ionenradien vom Typ der Edelgase *Ne*, *A*, *Kr*, *X* mit zunehmendem Z hervortritt. Die punktierte Verlängerung der Kurvenstücke nach oben führt zu den Radien der negativen Ionen $\overset{---}{N}$, $\overset{---}{P}$, $\overset{---}{As}$, $\overset{---}{Sb}$ und der vielleicht auch noch existierenden $\overset{4-}{C}$, $\overset{4-}{Si}$, $\overset{4-}{Ge}$, $\overset{4-}{Sn}$.

Die Extrapolation der Kurvenstücke I, II, III, IV nach unten ist punktiert fortgeführt bis zu den Ionen, die in festen Körpern bei Betätigung der positiven Maximalvalenz noch auftreten können, nämlich

1) Der Begriff „Ionengrösse“ ist nach S. 369 nur mit Vorbehalt angewandt.

bis $\overset{7+}{Cl}$, $\overset{7+}{Mn}$, $\overset{8+}{Ru}$, $\overset{4+}{Ce}$. Die Kurven I und II sind mit den Buchstaben *L* und *M* versehen, um anzudeuten, dass die *L*- und *M*-Serie der Röntgenspektren entsteht, wenn in die betreffende Schale ein Elektron von aussen hereinstürzt.

Dass die Kurvenstücke I bis IV einen immer langsameren Abfall zeigen, geht aus dem schon erwähnten Abfall[1]) der Quotienten gleichgebauter Ionen hervor. Dieser Abfall bringt die gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Elektronenschalen zum Ausdruck. Wenn man den Einfluss der inneren Elektronen auf den Radius der Aussen-

Ionen-Radien[2]).

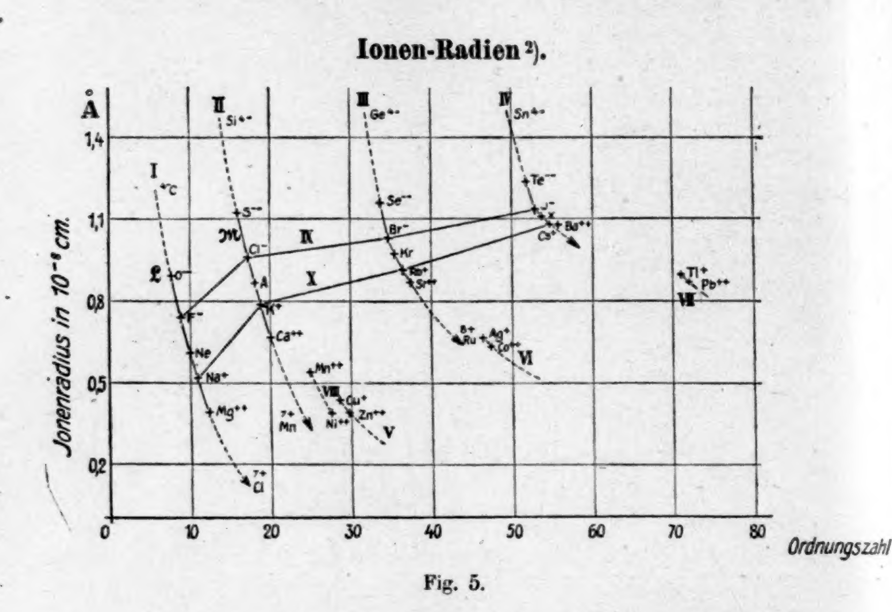


Fig. 5.

schale vernachlässigen, die inneren Elektronen also einfach in den Kern rechnen dürfte, dann wären gleichgeladene Ionen mit gleicher Aussenschale gleich gross. Die in Tabelle 3 aufgeführten Differenzenquotienten $\Delta_1 : \Delta_2 : \Delta_3$ beziehen sich auf die Differenzen innerhalb derselben Gruppe des Systems. Auch sie zeigen einen deutlichen Abfall, der sich am Tatsachenmaterial besonders dadurch bemerkbar macht, dass die Mol.-Vol. der *Sr*-Salze fast immer genau in der Mitte zwischen denen der *Ca*- und *Ba*-Salze stehen, dass also

---

[1]) K. Fajans und K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. Physik **2**, 324, 338 (1920).

[2]) In Fig. 5, Kurvenstück VI, muss es statt „*Co*" heissen „*Cd*".

$$r_{Ba} - r_{Sr} = r_{Sr} - r_{Ca}$$

und nicht mehr

$$r_{Ba} - r_{Sr} > r_{Sr} - r_{Ca}$$

gilt, wie man es nach den entsprechenden Ungleichungen in der 6., 7., 1. Gruppe erwarten sollte. Siehe Ungleichung (1) bis (5).

In der Fig. 4 wurde auch versucht, die Reihenfolge der Ionenradien vom Typus des $\overset{+}{Cu}$-, $\overset{+}{Ag}$- sowie des $\overset{+}{Tl}$-Ions in den Kurvenstücken V, VI, VII schematisch anzudeuten. Bekannt ist hier nur der Anstieg der Radien in derselben Vertikalreihe des periodischen Systems[1]; der Abfall der Radien gleichgebauter Ionen mit steigendem Z ist nach den Modellvorstellungen wahrscheinlich. Die gegenseitige Lage der Kurvenstücke V bis VII zu den Kurvenstücken I bis IV dagegen bleibt ebenso unbekannt wie die genauere Form der Kurven. Es wurde jedoch die Ordinate von $\overset{+}{Cu}$, $\overset{++}{Zn}$, $\overset{+}{Ag}$ und $\overset{++}{Cd}$ so gewählt, dass die Ergebnisse des vorigen Abschnitts über die Feldwirkung verschieden gebauter Ionen zum Ausdruck gelangten. Wenn z. B. dem $\overset{++}{Zn}$ dieselbe Ordinate wie dem $\overset{++}{Mg}$ erteilt wurde, so drückt das nur die Tatsache der Gleichheit der Feldwirkung dieser Ionen im Kristall aus.

Zwischen Kurve II und V wurden — ebenfalls schematisch — die Übergangsionen $\overset{++}{Mn}$ bis $\overset{++}{Ni}$ angedeutet. Hierbei wurde benutzt, dass

$$|\overset{++}{Ni}| \cong |\overset{++}{Zn}| \cong |\overset{++}{Mg}|$$

und MnO in der Mitte zwischen CaO und MgO steht[2].

In der Fig. 5 sind ferner zwei Kurvenzüge eingezeichnet, welche die Ionen der gleichen Gruppe, hier Halogen- und Alkaliionen, also der Vertikalreihen im periodischen System, verbinden. Sie zeigen den charakteristischen Verlauf[3] [siehe Ungleichung (5)], der sich in so zahlreichen Eigenschaften der Elemente und Verbindungen in allen Gruppen des periodischen Systems nachweisen lässt.

---

[1] Siehe jedoch die einschränkende Bemerkung in II, 4.

[2] Man könnte auch in der Reihe der Karbonate $ZnCO_3$, $FeCO_3$, $MnCO_3$, $CaCO_3$ aus den Gitterabständen uud den Radien von $\overset{++}{Mg}$ und $\overset{++}{Ca}$ die scheinbaren „Radien" von Mn, Fe, Co, Zn berechnen aus $r = \alpha a + \beta k$ (6).

[3] Er erscheint in der Fig. 5 übertrieben, da die Abzissen nicht wie in Fig. 1 gleiche Differenzen haben.

2. Die Kurven der Ionenradien und die Kurve der Atomvolumina von L. Meyer.

Die Fig. 5 zeigt, dass von einer Ähnlichkeit der Ionenradienkurven mit der Atomvolumkurve von Lothar Meyer, die W. L. Bragg[1]) aus den Vol.-Verhältnissen von Verbindungen zu erschliessen glaubte, kaum mehr gesprochen werden kann. Die Maxima der Alkalimetalle sind verschwunden; die grössten Radien kommen den negativen Ionen der Metalloide zu, während die Alkalimetalle schon erheblich kleiner sind. Aufsteigende Äste gibt es nicht, daher existiert auch kein Zusammenhang zwischen den Kurvenstücken I und II, II und III, III und IV.

Eine gewisse Ähnlichkeit zeigen noch die absteigenden Äste der Atomvolumkurve mit den Stücken I bis IV. Während aber bei der L. Meyerschen Kurve die absteigenden Äste nach A. Sommerfeld[2]) auf die Kontraktion der Bahnen der stetig zunehmenden freien Valenzelektronen durch die zunehmende Ladung zurückzuführen sind, beruht der Abfall in den Kurvenstücken I, II, III und IV auf der Zusammenziehung des gleichen Elektronengebäudes.

Zudem werden die absteigenden Äste der Atomvolumkurve durch die ganz verschieden kristallisierenden Elemente mit Unregelmässigkeiten belastet, die auf das Volumen der Atome nur ungenügenden Rückschluss gestatten.

Die aufsteigenden Äste der Kurve wurden schon von L. Meyer u. a. mit der Bemerkung „flüchtig" versehen. W. Kossel[3]) hat dann kürzlich die Ansicht geäussert, dass hier vielleicht der Molekularverband von Schritt zu Schritt voluminöser wird, weil die Anziehung heruntergeht. Das At.-Vol. 20·6 des *Cl* z. B., das bekanntlich aus dem Mol.-Vol. des flüssigen Cl_2 entnommen wird, ist grösser als das der vorangehenden Elemente: *Mg* 13·4, *Al* 10·0, *Si* 12·1, *P* 17·0, 13·5, *S* 15·5. Wenn die bisherige Annahme richtig ist, dass allen diesen Elementen im Innern der Bau des *Ne* zukommt, um den sich beim *Mg* 2, beim *Al* 3 usw. beim *Cl*-Atom 7 Elektronen gruppieren, dann ist auch nicht einzusehen, weshalb der Abfall der Atomradien vom *Na* zum *Al* $\left(\text{nach } a = \frac{A}{Z-s}\right)$ nicht bis zum *Cl* weitergehen soll.

Während also die absteigenden Äste der Atomvolumkurve von L. Meyer dem Abfall der Atomdurchmesser ent-

---

[1]) W. L. Bragg, Phil. Mag. 1920, S. 169. Siehe auch L. Vegard, Zeitschr. f. Physik **5**, 17 (1921).

[2]) Atombau und Spektrallinien, 1. Aufl., S. 104.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 322 (1920).

sprechen (Atom gleich Ion + Valenzelektron), lässt sich aus den aufsteigenden Ästen der kleinen Perioden kein Schluss auf den Gang der Atomdurchmesser ziehen.

Zusammenfassung.

1. Die elektrostatische Wirkung, kurz die Feldwirkung der Ionen in Kristallen, ist zurückführbar auf folgende Ioneneigenschaften:

a) Ladung des Ions,

b) Radius des Ions

c) Struktur des Ions, insbesondere seiner Oberfläche (Zahl der Aussenelektronen).

2. Je nach der Zahl der Aussenelektronen lassen sich folgende Haupt-Ionenarten unterscheiden:

a) Ionen vom *He*-Typus (2 Aussenelektronen),

b) Ionen vom *Ne*-, *A*-, *Kr*-, *X*-, *Em*-Typus (8 Aussenelektronen),

c) Ionen vom $\overset{+}{Cu}$-, $\overset{+}{Ag}$-, $\overset{+}{Au}$-Typus (von *a* und *b* verschiedene Zahl von Aussenelektronen, vermutlich 18),

d) Ionen vom Typus des $\overset{+}{Tl}$, $\overset{++}{Pb}$,

e) Ionen vom Typus $\overset{++}{Mn}$, $\overset{++}{Fe}$, $\overset{++}{Co}$, $\overset{++}{Ni}$ (Übergangsionen).

3. An vielen physikalischen Eigenschaften von Verbindungen und Elementen lässt sich nachweisen, dass gilt:

$$\varphi_A - \varphi_{Ne} > \varphi_X - \varphi_{Kr} > \varphi_{Kr} - \varphi_A,$$

worin φ den Zahlenwert einer Eigenschaft und der Index das Edelgas bezeichnet, dessen Struktur dem betreffenden Ion zukommt. Diese Ungleichung ist zurückzuführen auf eine analoge Ungleichung, die für die Ionenradien gilt.

4. Die Ionenradien von $\overset{--}{O}$, $\overset{--}{S}$, $\overset{--}{Se}$, $\overset{--}{Te}$; $\overset{++}{Mg}$, $\overset{++}{Ca}$, $\overset{++}{Sr}$, $\overset{++}{Ba}$ werden berechnet, der Radius von $\overset{+}{Cs}$ geschätzt. Die Reihenfolge weiterer Ionenradien wird aus der Abstufung der Mol.-Vol. isomorpher Verbindungen entnommen, deren austauschbare Ionen die gleiche Zahl von Aussenelektronen aufweisen.

5. Ionen mit verschiedener Struktur und verschiedener Aussenschale zeigen ähnliche Feldwirkung in Kristallen, wenn die Differenzen der Aussenschalen durch die Radiendifferenzen kompensiert werden.

6. Die Ionenradien ergeben bei der Auftragung gegen die Ordnungszahl mehrere Kurvenstücke, die Extrapolationen auf unbekannte

Ionenradien ermöglichen. Die Kurven der Ionenradien haben nur noch in den absteigenden Ästen eine gewisse Ähnlichkeit mit der Atomvolumkurve von L. Meyer; aufsteigende Äste treten nicht mehr auf.

Den Herren Professor Dr. K. Fajans und Privatdoz. Dr. K. F. Herzfeld spreche ich für die mannigfaltige Unterstützung und Förderung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aus.

München, Juni 1921.
Chem. Lab. der Bayr. Akademie d. Wissenschaften.
Physikalisch-chemische Abteilung.

Zur Theorie der binären Gemische VII.

Das Gemisch Äthyläther-Bromoform.

Von

F. Dolezalek † und M. Schulze.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 7. 21).

Allgemeines.

Die Theorie der binären Gemische ist auf der Erkenntnis gegründet, dass die physikalischen Eigenschaften der Gemische beliebiger Konzentration sich additiv aus denen der Komponenten berechnen lassen, und dass die dabei beobachteten Abweichungen auf chemische Vorgänge (Verbindungsbildung, Bildung von Doppelmolen usw.) zurückzuführen sind. In den bisherigen Veröffentlichungen ist die Theorie an solchen binären Flüssigkeiten zahlenmässig exakt geprüft und bestätigt worden, die entweder nur reine Verbindungsbildung zwischen beiden Komponenten[1]) oder nur Assoziation der einen Komponente[2]) aufweisen.

---

[1]) Äther-Chloroform: F. Dolezalek u. A. Schulze, Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 45 (1913).
Aceton-Chloroform: A. Schulze, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 368 (1919); W. Bein, ebenda **66**, 257, (1909); Beckmann u. Faust, ebenda **89**, 247 (1914).
Äther-Benzol: Benzol-Chloroform: A. Schulze, Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 388 (1921).

[2]) Benzol-Tetrachlorkohlenstoff: A. Schulze, Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 309 (1914).
Benzol-Stannichlorid: A. Schulze und H. Hock, Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 450 (1914).
Benzol-Toluol: A. Schulze, Ann. d. Physik, IV. Folge, Bd. **59**, 73 (1919) und Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 417 (1921).
Äthyläther-Aceton: A. Schulze, Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 388 (1921).
Sauerstoff-Stickstoff: F. Dolezalek, Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 196 (1910).
Argon-Stickstoff: F. Dolezalek, „ „ „ „ **93**, 585 (1919).
Tetrachlorkohlenstoff-Äthylacetat: Äthylacetat-Äthyljodit: H. G. Müller, Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 449 (1909); W. Deutschmann, ebenda **95**, 385 (1920) und **96**, 428 (1920).

In der vorliegenden Arbeit ist die Prüfung auf ein Gemisch ausgedehnt worden, in dem sowohl Verbindungsbildung als auch Assoziation der einen Komponente auftritt.

Nach der Theorie der konzentrierten Lösungen bestehen die Komponenten eines idealen Gemisches aus Einfachmolen ohne gegenseitige Bindung. Infolgedessen ist natürlich die Wärmetönung und Volumänderung beim Mischen der Komponenten gleich Null, und die Partialdrucke der Mischungskomponenten verlaufen geradlinig mit den analytischen Molbrüchen in der sogenannten „idealen Geraden", Fig. 1. Unter Molenbruch ist das Verhältnis der Grammole der einen Komponente zu der Summe der Grammole beider Komponenten verstanden.

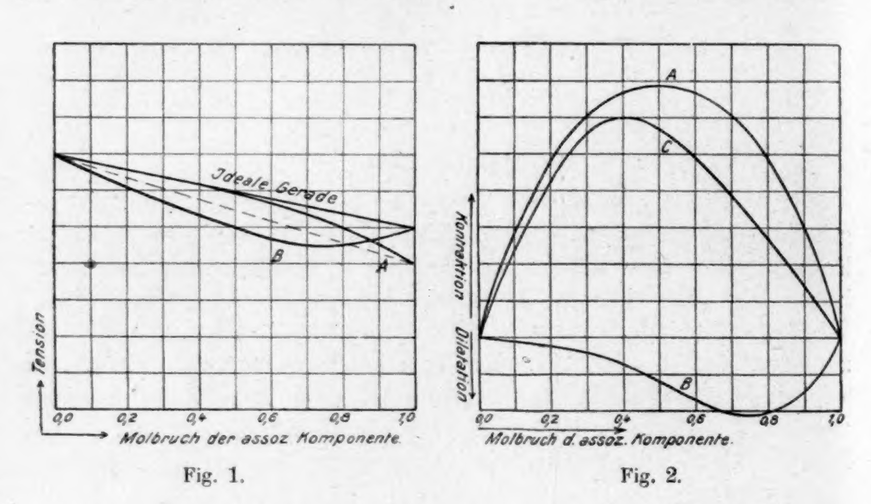


Fig. 1. Fig. 2.

Lagern sich nun die aus Einfachmolen bestehenden Komponenten zu einer Molekülverbindung aneinander, so muss die Tensionskurve unterhalb der idealen Geraden liegen und ihre Form konvex zur Abszissenachse sein, Kurve B in Fig. 1. Der Vorgang der Verbindungsbildung ist mit positiver Wärmetönung und Volumverminderung verknüpft.

Ist nun die eine Komponente ideal, die andere assoziiert und tritt keine Verbindungsbildung ein, so muss die Tensionskurve ebenfalls unterhalb der idealen Geraden liegen, aber einen gegen die horizontale Achse konkaven Verlauf zeigen, Kurve A in Fig. 1. Derartige Gemische zeigen bei ihrer Bildung negative Wärmetönung und Volumvermehrung.

Sind nun in einem Gemisch gleichzeitig Verbindungsbildung und

Assoziation einer Komponente vorhanden, so findet eine Übereinanderlagerung der Kurven statt. Diese tritt ganz besonders deutlich bei der Volumänderungskurve hervor. In dem resultierenden Kurvenbild C in Fig. 2 ist die Kurve nach der Seite der assoziierten Komponente stark heruntergedrückt, indem die aus der Verbindungsbildung hervorgehende Kontraktion (Kurve A) durch die Dilatation (Kurve B), die durch den Zerfall der Doppelmoleküle entsteht, teilweise aufgehoben wird.

Die exakte Untersuchung der Äther-Chloroform-Gemische hat gezeigt, dass ausser der Verbindungsbildung auch eine ganz minimale Assoziation des Chloroforms vorliegt. Es war daher zu erwarten, dass Bromoform infolge seines höheren Molekulargewichtes bereits eine beträchtliche Assoziation aufweisen, und dass das Gemisch Äther-Bromoform ein vorzügliches Beispiel für das gleichzeitige Vorliegen von Verbindungsbildung und Assoziation sein würde. Die nachstehende Untersuchung hat dies aufs beste bestätigt.

Reindarstellung der Chemikalien.

Reinigung des Bromoforms: Das von Kahlbaum bezogene Präparat wurde durch fraktionierte Destillation im Kohlensäurestrom vom Alkohol und durch Ausfrieren von anderen Verunreinigungen, wie Brom und Bromwasserstoff, befreit. Das reine Präparat ist farblos und muss in kleinen, gut verschlossenen Flaschen, vor Luft und Licht geschützt, aufbewahrt werden, da es sich sonst gelb färbt und einen stechenden Geruch annimmt.

Das spez. Gewicht des gereinigten Präparates ist $D^{25}/_4 = 2{\cdot}87785$.

Reinigung des Äthers: Der zu den Versuchen angewandte Äther wurde mit destilliertem Wasser gut gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und 2 Monate lang über Natriumspänen aufbewahrt, hierbei wurde die Flasche alle Tage gut durchgeschüttelt. Dann wurde der Äther über Natrium unter Feuchtigkeitsabschluss destilliert.

Das spez. Gewicht ist $D^{25}/_4 = 0{\cdot}70815$.

I. Teil.

Dampfspannungen der Äther-Bromoform-Gemische.

a) Messmethode und Messergebnisse.

Zur Bestimmung der Dampfspannung haben bisher die dynamischen Methoden die grössere Anwendung gefunden als die statischen; und zwar deshalb, weil die Dampfdrucke nach der statischen Methode ge-

wöhnlich zu hohe Werte ergeben. Die Ursache dieser Fehlerquelle liegt in der Methode begründet, wonach die zu untersuchende Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck Luft gelöst enthält, die im Vakuum einen Partialdruck erzeugt, um den die Messwerte zu hoch ausfallen.

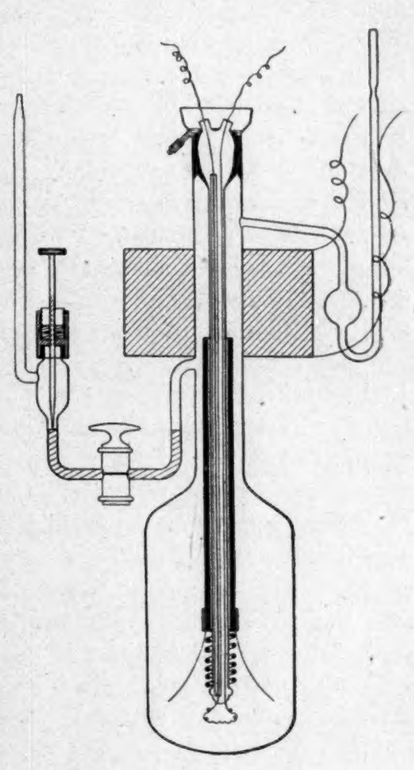
Von den dynamischen ist die v. Zawidzkische Methode[1]) die gebräuchlichste. Sie gestattet gleichzeitig mit der Spannkraft auch die Zusammensetzung des Dampfes zu ermitteln. Leider sind die Messwerte auch hier ungenau. Da die Methode auf dem Vorgang der Destillation beruht, so muss natürlich ein Druckabfall vom Hauptgefäss bis zur Vorlage, in der der Dampfdruck gemessen wird, stattfinden. Dieser Druckabfall ist um so stärker, je enger die Rohrleitungen gewählt werden. Die gemessenen Werte werden also um diesen Druckabfall zu niedrig ausfallen. Ausserdem wird während der Dauer der Destillation sich die Zusammensetzung der Flüssigkeit stetig verändern, so dass es schwierig ist, die Konzentration des Gemisches genau anzugeben, die zu dem gemessenen Dampfdruck gehört. Da alle dynamischen Methoden durch den Vorgang der Destillation mit dem unvermeidlichen Druckverlust arbeiten, ist auf die statische zurückgegriffen und versucht worden, deren Mängel zu beseitigen.

Der Apparat, Fig. 3, der zur Messung des Dampfdruckes dient, besteht im wesentlichen aus drei Teilen: dem Flüssigkeitsgefäss mit dem Rührer, dem Ausgleichsmanometer und der Vorlage.

Das Flüssigkeitsgefäss hat einen Inhalt von etwa 300 ccm. Wegen der grösseren Widerstandsfähigkeit ist bei der Herstellung darauf zu achten, dass Boden und Halsansatz verstärkt werden. Der Durchmesser des Halses beträgt etwa 2 cm, seine Länge bis zum Schliff 14 cm. Das Ende des Halses ist zur Aufnahme des als Dichtung dienenden Quecksilbers gefässartig erweitert. Verschlossen ist das Gefäss durch einen hohlen, sorgfältig eingeschliffenen Glasstöpsel, an dem unten eine Glasröhre von 6 mm äusserem Durchmesser angesetzt ist. In dieser Glasröhre, die bis fast auf den Boden reicht, befinden sich die Stromzuführungen für den elektrischen Siedeerleichterer in Form von zwei Platindrähten, von denen der eine durch eine dünnwanndige Glaskapillare vom anderen elektrisch isoliert ist. Die eingeschmolzenen Platindrähte werden am Ende zu Ösen geformt und durch einen feinen Platindraht von 0·04 mm Dicke miteinander verbunden. Damit sich die beiden Platindrähte oben, wo sie aus dem

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 129.

Glasstopfen herausragen, nicht berühren, sorgt man für eine getrennte Herausführung. Der elektrische Siedeerleichterer hat den Zweck, Siedeverzug und Stossen der Flüssigkeit zu verhindern. Schickt man durch die Drähte einen Strom von etwa 1 bis 2 Ampère, so erwärmt sich der feine Platindraht, der die Enden verbindet, und erzeugt einen beständigen Dampfblasenstrom in der Flüssigkeit. Durch die Überhitzung wird keine merkliche Zersetzung der untersuchten Flüssigkeit hervorgerufen. Den übrigen Siedeerleichterern ist dieser vorzuziehen, da man ihn mittels Stromschlüssel jederzeit ein- und ausschalten und auch den Dampfblasenstrom durch Änderung des vorgeschalteten Widerstandes in der Stärke verändern kann.


Fig. 3.

Die Rührvorrichtung dient dazu, um Konzentrationsverschiedenheiten, wie sie bei der späteren Abdestillation in der Flüssigkeit entstehen, zu beseitigen. Da eine Rührung der Flüssigkeit durch äussere mechanische Kraft unmöglich ist, so muss der Rührer elektromagnetisch betrieben werden. Die Anordnung wird durch nachfolgende Beschreibung an Hand der Zeichnung genauer erläutert. Das Glasrohr, das die beiden Platindrähte umschliesst, dient gleichzeitig als Führung des Rührers. Die Hülse besteht aus einem dünnwandigen, zylindrischen Stahlrohr von 8 mm innerem Durchmesser und einer Länge von 12 cm, an dem unten zwei etwa 1 cm breite, elastische Uhrfedern durch einen übergeschobenen Ring befestigt sind. Die Uhrfedern müssen so elastisch sein, dass sie sich beim Herausziehen der Hülse aus dem Apparat zusammenlegen. Zur Erleichterung des Gewichtes ist aus dem mittleren Teil der Hülse so viel herausgefeilt, dass nur zwei schmale Stege übrigbleiben. Damit nun der in Bewegung befindliche Rührer nicht andauernd auf den Boden des Gefässes schlägt, ist unten

eine Federung angebracht. Zu diesem Zweck ist die Glasröhre an der untersten Stelle mit einer Glaswulst versehen. Auf dieser Wulst ruht eine Druckfeder, die den Stoss des Rührers mindert. Am zweckmässigsten ist es, die Feder so zu drehen, dass sie sich glatt über die Wulst schieben lässt und den letzten Draht, der auf der Wulst aufsitzt, mit einer Rundzange etwas zusammenzubiegen. Beim Herausnehmen des Rührers aus dem Gefäss soll sich die Feder über die Wulst schieben und in das Gefäss fallen. Sollte die Flüssigkeit vom Eisen zersetzt werden, so ist es zweckmässig, alle Eisenteile galvanisch zu vergolden oder zu platinieren. Die Spule, die zur Anziehung des Rührers dient, besteht aus etwa 120 Windungen isolierten Kupferdrahtes. Jede Lage Wicklung ist sorgfältig von der anderen durch Isolierband getrennt. Der Spule ist ein grösserer Widerstand für 5 bis 10 Ampère vorgeschaltet. Die Unterbrechung erfolgt nach Gutdünken mit der Hand, kann aber auch automatisch, z. B. durch ein Metronom erfolgen. Nimmt man weniger Widerstand in die Leitung, so kann man die Rührung zu einer sehr energischen gestalten.

Zur Bestimmung des Druckes in der Flüssigkeit dient das Ausgleichsmanometer, das in diesem Fall als Nullinstrument wirkt. Das Manometer besteht aus einem U-förmig gebogenen, an einem Ende erweiterten Rohr, in dessen Mitte sich ein gut eingeschliffener, mit konsistentem Fett gedichteter Hahn befindet (s. Fig. 3). Das erweiterte Ende des Rohres, an dem seitlich ein Glasrohr angesetzt ist, ist durch eine Stopfbüchse verschlossen. Diese Stopfbüchse besteht aus einem eisernen, zylindrischen Aussenkörper, der auf dem Glasrand aufgekittet ist. Der Aussenkörper hat in der Mitte eine Bohrung für die Einstellschraube. Die Abdichtung der Schraube erfolgt durch zwei eingefettete Lederscheiben, die durch eine eiserne Verschlussmutter aneinander gepresst werden. Die Pressung darf nicht zu stark sein, da sich sonst die Schraube nur sehr schwer drehen lässt. Um eine genaue Einstellung zu ermöglichen, muss die Spitze der Einstellschraube scharf zugefeilt sein. Das zur Füllung des Manometers dienende Quecksilber wird durch das offene Rohr zugeführt. Bevor der Apparat in Benutzung genommen wird, muss man sich davon überzeugen, dass das Rohr, in dem das Quecksilber sich befindet, luftfrei ist, indem man abwechselnd bei geschlossenem Hahn auf der rechten und der linken Seite ein Vakuum anlegt, wobei etwaige Luftblasen entweichen.

Die Vorlage besteht aus einem U-förmig gebogenen Rohr. Der dem Apparat zugewandte Schenkel ist kugelförmig erweitert, der andere

ist etwa 5 cm über dem Wasserniveau verjüngt, um ihn mit der Stichflamme abschmelzen zu können.

Der Gang der Messung ist nun etwa folgender: Zunächst heize man mit Hilfsgasflammen den Thermostaten an und reguliere die Heizflamme an Hand eines Beckmannthermometers so ein, dass er genau die gewünschte Themperatur, in diesem Fall die von 25·00° hat. Der Thermostat, der nach den Angaben von Stephan Jahn[1]) konstruiert ist, besitzt einen Fassungsraum von 250 Litern. In ihm befindet sich eine mit Toluol gefüllte Kupferschlange, deren offenes Ende aus dem Behälter herausgeführt ist. An diesem Kupferrohr ist eine hohle, aus Bronzeband angefertigte, kreisförmig im Durchmesser von 10 cm gebogene Spirale angelötet. Da Schlange und Spirale völlig mit Flüssigkeit gefüllt und abgeschlossen sind, entsteht bei der geringsten Temperaturerhöhung im Innern ein erheblicher Druck, wodurch die Spirale sich dehnt, einen elektrischen Stromkreis schliesst, der die Heizflammen zum Erlöschen bringt. Bei kräftiger Durchrührung gestattet der Thermostat, die Temperatur einige Stunden lang auf $^{1}/_{100}{}^{\circ}$ konstant zu halten. Zur Beobachtung der Versuchsapparatur ist an der einen Seitenwand ein Fenster eingelassen. Hat man sich überzeugt, dass der elektromagnetische Rührer gut arbeitet, wird der Apparat mit dem Äther-Bromoform-Gemisch gefüllt und in den Thermostaten gebracht; nun wird der Glasschliff mit Quecksilber abgedichtet. Der Apparat soll so weit in Wasser eintauchen, dass der obere Teil der Spule sich noch etwa 2 cm unter der Oberfläche des Wassers befindet. Um die Bewegung der Quecksilberkuppe im Manometer genau beobachten zu können, wird der Apparat im Thermostaten so eingespannt, dass er von dem an der Seitenwand befindlichen Fenster gut sichtbar ist. In dieser Stellung bleibt er während der ganzen Messung fest eingeklemmt. Nachdem der Manometerhahn geöffnet ist, wird die Einstellschraube so weit gedreht, dass die Eisenspitze den Quecksilbermeniskus gerade berührt. Zur sorgfältigen Einstellung ist günstige Beleuchtung notwendig. Nach dem Einstellen wird der Manometerhahn geschlossen und das Rohr der Vorlage durch eine Schlauchverzweigung mit einem Ausgleichsbehälter und einem Manometer verbunden. Nun wird die Wasserstrahlpumpe in Betrieb gesetzt und der Druck durch ein Rohr mit Schlauchklemme, das mit dem Ausgleichsbehälter in Verbindung steht, so reguliert, dass eine langsame Dampfentwickelung in der Flüssigkeit eintritt. Von Zeit zu Zeit wird der Siedeerleichterer und

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie, S. 865 (1910).

der elektromagnetische Rührer in Betrieb gesetzt. Das mit dem Ausgleichsbehälter verbundene Manometer zeigt ständig den Druck an. Um noch etwa verbleibende Luft aus dem Teil des Ausgleichsmanometers, das mit dem Flüssigkeitsgefäss in Verbindung steht, zu verdrängen, öffnet man vorsichtig den Manometerhahn und lässt das Quecksilber langsam emporsteigen. Sobald die Quecksilberkuppe bis zum Ende des Rohres angestiegen ist, wird der Hahn geschlossen. Ist genügend Flüssigkeit verdampft, und somit die ganze Luft aus dem Apparat verdrängt, so wird das Rohr der Vorlage mit einer Stichflamme an der Verjüngungsstelle abgeschmolzen. Nun wird längere Zeit der elektromagnetische Rührer in Betrieb gesetzt, da durch die Verdampfung Konzentrationsverschiedenheiten in der Flüssigkeit entstanden sind. Bis die Flüssigkeit im Apparat die Temperatur des Thermostatenwassers angenommen hat, muss man etwa 20 Minuten warten. Darauf verbinde man das offene Rohr des Ausgleichsmanometers mit der Schlauchverzweigung, die zum Ausgleichsbehälter und zum Manometer führt. Nachdem der Ausgleichsbehälter leer gepumpt ist, schliesse man den Verbindungsschlauch nach der Wasserstrahlpumpe mit einer Klemmenschraube ab und lasse so viel Luft in dem Behälter, dass das Manometer etwas geringeren Druck als bei der Ätherverdampfung anzeigt. Nun öffne man vorsichtig den Hahn des Ausgleichsmanometers und reguliere den Druck der künstlichen Atmosphäre so ein, dass die Quecksilberkuppe gerade die Spitze der Einstellschraube berührt. Nach der Ablesung am Manometer, die auf 0·1 mm genau erfolgt (wobei auch gleichzeitig die Temperatur des am Manometer hängenden Thermometers abgelesen wird), wird der Hahn am Ausgleichsmanometer wieder geschlossen. Der für die spätere Berechnung der Tensionen notwendige Barometerstand wurde an einem Fuesschen Normal-Präzisionsbarometer abgelesen. Sind die Ablesungen beendet, so wird der Apparat geöffnet und ein luftleer gepumptes Pyknometer, das zur feinen Spitze ausgezogen ist, eingeführt. Durch vorsichtiges Abbrechen der Spitze füllt sich das Gefäss mit dem Gemisch, wird bis zu einer bestimmten Marke eingestellt und gewogen.

Auf diese Weise sind nun die Dampfspannungen der Äther-Bromoform-Gemische bei einer Temperatur von 25·00° gemessen. Die Messergebnisse, die auf gerade analytische Molbrüche umgerechnet sind, befinden sich in nachstehender Tabelle 1.

Fig. 4, in der die Dampfspannung als Funktion des analytischen Molbruchs dargestellt ist, zeigt einen gegen die Horizontalachse konvexen Verlauf der Tensionen, was somit auf das Vorhandensein einer

chemischen Verbindung zwischen den beiden Komponenten schliessen lässt. Eine solche Molekülverbindung Äther-Bromoform befindet sich im Dissoziationszustande. Infolgedessen muss entsprechend der positiven Bildungswärme der Verbindung dieselbe bei höherer Temperatur mehr und mehr in die beiden Komponenten zerfallen und die Tensionskurve sich der Geraden nähern.

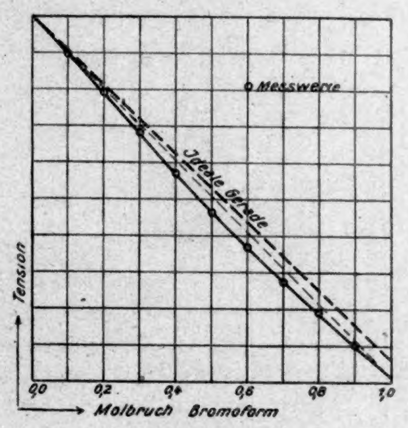


Fig. 4. Dampfspannungen bei 25°.

Tabelle 1.
Dampfspannungen bei 25·00°.

Molbruch Bromoform	Gewichtsprozente Bromoform	Tensionen in mm
0·0	0·000	539·0
0·1	27·490	486
0·2	46·034	429
0·3	59·388	368
0·4	69·463	309
0·5	77·335	253
0·6	83·655	199
0·7	88·841	148
0·8	93·173	102
0·9	96·846	56
1·0	100·000	9·4

Um das Verhalten der Mischungen bezüglich ihrer Dampfspannungen bei höheren Temperaturen zu untersuchen, sind die Tensionen bei 75° gemessen worden. Als Gefäss diente ein starkwandiger Stahlkessel von 300 ccm Inhalt, der mit einem Kontrollmanometer von Schäffer und Budenberg und einem dicht schliessenden Abblase-

ventil versehen war. Der Kessel wurde mit einem beliebigen Äther-Bromoform-Gemisch gefüllt und in ein auf 80° geheiztes Wasserbad gesetzt. Das Abblaseventil muss dauernd geöffnet bleiben, damit die Luft und der sie verdrängende Ätherdampf entweichen können. Dass die ganze Luft aus dem Kessel entfernt ist, erkennt man daran, dass der Dampfdruck bei ganz wenig geöffnetem und geschlossenem Ventil der gleiche ist. Darauf wird das Ventil endgültig geschlossen, das

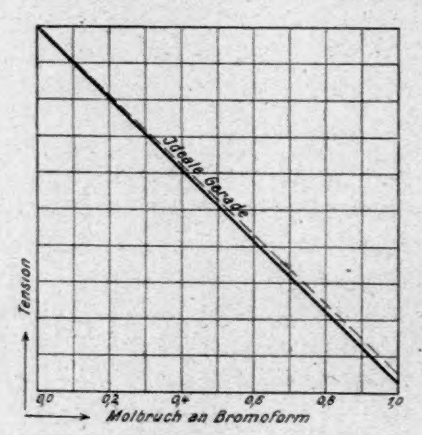


Fig. 5. Dampfspannungen bei 75°.

Tabelle 2.
Dampfspannungen bei 75°.

Molbruch Bromoform	Tension kg/cm²	Molbruch Bromoform	Tension kg/cm²
0·000	3·561	0·528	1·689
0·101	3·200	0·563	1·561
0·267	2·600	0·664	1·199
0·427	2·049	1·000	0·0812

Wasserbad auf 75° abgekühlt und nun längere Zeit auf dieser Temperatur konstant gehalten. Nach dem Ablesen des Manometerdrucks wird der Kessel aus dem Wasserbad herausgenommen, die Verschlussmutter abgeschraubt und eine Dichtemessung des Gemisches mit evakuiertem Pyknometer vorgenommen.

In den graphischen Darstellungen der Fig. 4 und 5 ist der Massstab so gewählt, dass die Dampfspannungen des reinen Äthers bei beiden Temperaturen gleich gross gezeichnet sind. Die Kurven sind

daher direkt mit dem Auge vergleichbar. Um die Abweichungen der Tensionen von dem geradlinigen Verlauf besser hervortreten zu lassen, ist in den Figuren auch die Verbindungsgerade zwischen den Tensionen von reinem Äther und Bromoform gestrichelt gezeichnet. Man sieht sofort, dass die Tensionskurve bei 75° (s. Fig. 5) fast eine Gerade ist; mithin ist die Theorie, wonach die Dampfdruckkurven infolge des Sinkens der Verbindungsbildung bei höheren Temperaturen sich mehr und mehr der Geraden nähern müssen, durch die Messungen bestätigt.

b) Prüfung der Theorie.

Ähnlich wie bereits früher für das Äther-Chloroform-Gemisch nehmen wir für das Gemisch Äther-Bromoform eine gegenseitige Bindung der Komponenten im molekularen Verhältnis an, entsprechend der Reaktionsgleichung:

$$\text{Äther} + \text{Bromoform} = \text{Bromoformäther}.$$

Da Bromoform auch Bimoleküle enthält[1]) und diese teilweise durch die Verdünnung in Monomole gespalten werden, so sind nach der Durchmischung der beiden Komponenten folgende vier Molekülgattungen vorhanden: freie Äthermoleküle, Moleküle der Verbindung Äther-Bromoform, freie Monomoleküle Bromoform und freie Bimoleküle Bromoform.

Um die Zusammensetzung der Gemische zu definieren, bedient man sich der „analytischen Molbrüche“. Unter dem analytischen Molbruch an Äther q_a bzw. an Bromoform q_b versteht man, wie bereits oben auseinandergesetzt, das Verhältnis der angewandten Äther- bzw. Bromoform-Moleküle zu der Summe beider Grössen. Analytische Molbrüche werden sie deshalb genannt, weil sie die Molbrüche darstellen, wie sie eine Analyse ergeben würde. Hierbei ist es gleichgültig, in welcher Verbindungsform beispielsweise Bromoform vorkommt, ob in Verbindung mit Äther oder in Verbindung mit einem zweiten Molekül Bromoform als Doppelmolekül; das analytische Bromoform wird in diesem Fall so berechnet, als wenn es nur in monomolekularer Form vorhanden wäre. Aus dem analytischen Molbruch ist daher niemals die innere molekulare Struktur des Gemisches ersichtlich.

Der Definition des Molbruchs entsprechend, gilt die Gleichung:

$$q_a + q_b = 1. \tag{1}$$

---

[1]) Über die Begründung einer Assoziation des Bromoforms siehe den weiteren Verlauf der Arbeit.

Der analytische Molbruch $q_a = 0{\cdot}2$ bedeutet z. B., dass bei der Herstellung der Mischung auf 0·2 Grammole Äther immer 0·8 Grammole Bromoform verwandt wurden.

Um die innere molekulare Zusammensetzung des Gemisches auszudrücken, bedient man sich der wahren Molbrüche. In diesen kommt die Anzahl der Moleküle Verbindung Äther-Bromoform, ferner die Anzahl monomolekularer und bimolekularer Bromoformmoleküle zum Ausdruck.

Bedeutet x_a den wahren Molbruch an Äther, x_{ab} den an Verbindung Äther-Bromoform, x_1 und x_2 den an mono- und bimolekularem Bromoform, so versteht man z. B. unter dem wahren Molbruch x_1 den Quotienten aus der Anzahl der vorhandenen Monomole Bromoform zu der Summe der im Gemisch vorhandenen Äther-, Verbindungsmonomolekulare und bimolekulare Bromoform-Mole. Der reine flüssige Äther ist bei gewöhnlicher Temperatur nur in monomolekularer Form vorhanden.

Für die wahren Molbrüche ergibt sich demnach die Gleichung:

$$x_a + x_{ab} + x_1 + x_2 = 1. \tag{2}$$

Die wahren Molbrüche für den besonderen Fall des reinen Bromoforms, das ebenfalls als ein Gemisch aus Monomolen und Bimolen anzusehen ist, seien x_1' und x_2'. Hierbei ist der wahre Molbruch x_1' definiert als der Quotient aus der Anzahl der Monomole Bromoform zu der Summe der Monomole und Bimole.

$$x_1' + x_2' = 1. \tag{3}$$

Zwischen dem analytischen und wahren Molbruch bestehen einfache Beziehungen.

Eine Mischung mit dem analytischen Molbruch q_a enthält $x_a g$-Moleküle freien Äther und $x_{ab} g$-Moleküle Äther in Form von Verbindung, ferner $x_1 g$-Moleküle freies monomolekulares Bromoform, $x_{ab} g$-Mole Bromoform in Form von Verbindung und $2\,x_2 g$-Mole Bromoform als Doppelmole.

Laut Definition ist somit der analytische Molbruch an Äther, ausgedrückt in wahren Molbrüchen

$$q_a = \frac{\text{Grammole Äther}}{\text{Grammole Äther} + \text{Grammole Bromoform}}$$

$$q_a = \frac{x_a + x_{ab}}{x_a + x_{ab} + x_1 + x_{ab} + 2\,x_2}$$

$$q_a = \frac{x_a + x_{ab}}{1 + x_{ab} + x_2} \tag{4a}$$

Analog erhält man für

$$q_b = \frac{1 + x_2 - x_a}{1 + x_{ab} + x_2}. \tag{4b}$$

Wie bereits erwähnt, findet für das Äther-Bromoform-Gemisch gegenseitige Bindung der Komponenten im molekularen Verhältnis statt, und zwar kann sich nur monomolekulares Bromoform mit dem Äther verbinden. Nach dem Massenwirkungsgesetz in der Molbruchform gilt für die Verbindung folgende Beziehung:

$$K = \frac{x_{ab}}{x_a \cdot x_1}, \tag{5}$$

worin K die Verbindungskonstante bedeutet.

Das reine Bromoform besteht aus Mono- und Bimolen. Setzt man zum Bromoform Äther, so werden infolge der Verdünnung die Bimole teilweise in Monomole gespalten nach der Gleichung:

$$(CHBr_3)_2 = 2\,(CHBr_3).$$

Nach dem in der Molbruchform abgeleiteten Massenwirkungsgesetz gilt für die Spaltung die Gleichung:

$$k = \frac{x_2}{x_1^2}. \tag{6}$$

Hierin bedeutet k die Assoziationskonstante des Bromoforms.

Die Tensionen werden nun in folgender Bezeichnungsweise gebraucht:

P = Gesamtdruck über der Mischung,
P_a = Tension des reinen Äthers,
P_b = Tension des reinen Bromoforms,
P_1 = Tension des reinen monomolekularen Bromoforms,
P_2 = Tension des reinen bimolekularen Bromoforms,
P_{ab} = Tension der reinen Äther-Bromoform-Verbindung,
p_a = Partialdruck des Äthers über der Mischung,
p_1 = Partialdruck der Monomoleküle Bromoform über der Mischung,
p_2 = Partialdruck der Bimoleküle Bromoform über der Mischung,
p_{ab} = Partialdruck der Verbindung Bromoform-Äther über der Mischung.

Das Ziel der nachfolgenden Rechnungen ist jetzt, die Verbindungskonstante und die Assoziationskonstante aus den Tensionen zahlenmässig anzugeben, und auf diese Weise die wahre Molekülkonstitution

der Mischungen zu bestimmen und daraus die Dampfspannungen zu berechnen.

Bei der Berechnung hat es sich am vorteilhaftesten erwiesen, x_{ab} und x_a aus den Gleichungen 1, 2 und 4a durch q_a, q_b und x_1 auszudrücken.

Setzt man für

$$x_2 = kx_1^2,$$

so wird

$$x_{ab} = \frac{1}{q_a}\left\{q_b - x_1 - (1 + q_a)kx_1^2\right\} \tag{7a}$$

In dieser Gleichung kommen als Unbekannte x_{ab}, x_1 und die Assoziationskonstante k vor.

Analog wie für x_{ab} erhält man für x_a einen Ausdruck, in dem ausser x_a nur x_1 und k als Unbekannte vorkommen:

$$x_a = \frac{1}{q_a}\{1 - q_b(2 - x_1) + kx_1^2\} \tag{7b}$$

Setzt man nun den Wert für x_a und den für x_{ab} in den Ausdruck für die Verbindungskonstante K Gleichung (5) ein, so erhält man K ausgedrückt durch die analytischen Molbrüche, die Assoziationskonstante k und den wahren Molbruch x_1 an Monomolen Bromoform:

$$K = \frac{q_b - x_1 - (1 + q_a)k \cdot x_1^2}{x_1(1 - 2q_b + q_b x_1 + kx_1^2)}. \tag{8}$$

Um K und k zu ermitteln, muss x_1 für zwei Werte von q_a aus den Tensionen berechnet werden.

In welcher Beziehung steht nun x_1 zu den Tensionen?

Der Theorie liegt das Gesetz zugrunde: „Der Partialdruck einer Komponente über dem Gemisch ist gleich dem Sättigungsdruck der reinen flüssigen Komponente, multipliziert mit dem wahren Molbruch derselben." Mithin gilt für die Partialdrucke:

$$\left.\begin{aligned} p_a &= P_a \cdot x_a \\ p_{ab} &= P_{ab} \cdot x_{ab} \\ p_1 &= P_1 \cdot x_1 \\ p_2 &= P_2 \cdot x_2 \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Der Totaldruck über der Mischung ist gegeben durch die Summe der Partialdrucke der Äther-, der Verbindungs-, der monomolekularen Bromoform und der bimolekularen Bromoform-Moleküle, also

$$P = p_a + p_{ab} + p_1 + p_2. \tag{10}$$

Setzt man die Werte aus Gleichung (9) in Gleichung (10) ein, dann erhält man:

$$P = P_a x_a + P_{ab} x_{ab} + P_1 x_1 + P_2 x_2. \qquad (11)$$

Hierin bedeutet P_1 den Sättigungsdruck der reinen monomolekularen Bromoform-Moleküle. Dieser ist nicht identisch mit dem gemessenen Druck des reinen Bromoforms, da letzteres noch eine gewisse Menge Bimole enthält und ersterer infolgedessen grösser sein muss.

In der Gleichung (11) lassen sich P und P_a direkt den Messungen entnehmen, P_1 wird durch eine noch abzuleitende Beziehung durch P_b ausgedrückt. P_{ab}[1] und P_2[2] sind so klein, dass sie mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Messfehler vernachlässigt werden können.

Die Gleichung (11) geht daher in die einfache Form über:

$$P = P_a x_a + P_1 x_1. \qquad (12)$$

Mit Hilfe des Dampfdruckgesetzes lässt sich die Tension der reinen Monomole Bromoform P_1 leicht aus der gemessenen Dampfspannung des Bromoforms P_b ableiten.

Der Dampfdruck des reinen Bromoforms setzt sich zusammen aus dem Dampfdruck der Mono- und dem der Bimole

$$P_b = P_1 x_1' + P_2 x_2'.$$

Hierin bedeuten x_1' und x_2' die wahren Molbrüche an Einfach- und Doppelmolen Bromoform. Nun ist nach Gleichung (3):

$$x_1' + x_2' = 1.$$

Das Massenwirkungsgesetz Gleichung (6) lautet dann für diesen speziellen Fall

$$k = \frac{x_2'}{x_1'^2}.$$

Löst man diese letzten drei Gleichungen nach P_1 auf, so erhält man

$$P_1 = \frac{1}{2}\{P_b + P_2 + (P_b - P_2)\sqrt{4k+1}\}.$$

Da der Sättigungsdruck der Bimole wegen seiner geringen Grösse vernachlässigt werden kann, geht die Gleichung für P_1 in die einfache Form über:

$$P_1 = \frac{P_b}{2}\{1 + \sqrt{4k+1}\}. \qquad (13)$$

---

[1] Siehe hierüber F. Dolezalek und A. Schulze, Verh. d. d. Physik. Ges. **14**, 1091 (1912).

[2] Die Kleinheit der Tension der Bimole ist daraus zu ersehen, dass die Dampfdichte des Bromoforms nur wenig von dem normalen Wert abweicht.

In dieser Gleichung ist der der Messung unzugängliche Sättigungsdruck der Monomole auf den gemessenen Dampfdruck des Bromoforms zurückgeführt. Dieser Wert für P_1 in die Gleichung (12) eingesetzt, ergibt für den Totaldruck folgenden Ausdruck:

$$P = P_a x_a + \frac{P_b x_1}{2} \{1 + \sqrt{4k+1}\}. \tag{14}$$

Setzt man in diese Gleichung den Ausdruck für x_a (Gleichung [7b]) ein, so erhält man:

$$P = \frac{P_a}{q_a} [1 - q_b (2 - x_1) + k x_1^2] + \frac{P_b x_1}{2} [1 + \sqrt{4k+1}].$$

Wird diese Gleichung nach x_1 aufgelöst, so erhält man schliesslich folgende wichtige Beziehung:

$$k x_1 = \sqrt{k \left[\frac{P \cdot q_a}{P_a} - 1 + 2 q_b\right] + \frac{1}{4}\beta^2} - \frac{\beta}{2} \tag{15}$$

wo: $\beta = \frac{q_a P_b (1 + \sqrt{4k+1})}{2 P_a} + q_b$ ist.

In dieser Gleichung kommen als einzige Unbekannte x_1 und k vor.

Zur Berechnung von K und k würden Gleichungen (8), (15) und andere voraufgegangene Beziehungen dienen. Würde man diese benutzen, so erhält man Ausdrücke, die äusserst kompliziert und die Unbekannte in hoher Potenz enthalten.

Zur Vereinfachung der Rechnung ist hier ein Näherungsverfahren angewandt worden. Der Gang der Rechnung gestaltet sich folgendermassen:

Aus der bei 25° gemessenen Dampfdruckkurve wird für einen bestimmten analytischen Molbruch der Dampfdruck P entnommen. Setzt man diesen Dampfdruck P und einen Näherungswert für k in Gleichung (15) ein, so kann man x_1 berechnen. Aus dem Massenwirkungsgesetz $x_2 = k x_1^2$ lässt sich sofort x_2 ermitteln. Werden schliesslich x_1, x_2 und k in die Gleichung (8) eingesetzt, so erhält man die Massenwirkungskonstante K.

Ebenso berechnet man für einen anderen Molbruch und die zugehörige Dampfspannung bei gleichem Näherungswert für k die Konstante K. In der ersten Näherung sind die beiden errechneten K-Werte verschieden. Um nun k und K exakt zu bestimmen, muss der Wert von k so lange verändert werden, bis die aus zwei Gleichungen errechneten K-Werte identisch werden.

Nach etwa sechs Näherungsrechnungen wurden mit Hilfe graphischer Auswertung folgende Werte für k und K erhalten:

die Assoziationskonstante ist $k = 5.5$,

die Verbindungskonstante ist $K = 2.985$.

Berechnung der wahren Molenbrüche.

Wird nun Gleichung (8) nach x_1 aufgelöst, so erhält man die kubische Gleichung:

$$x_1^3 + a x_1^2 + b x_1 + c = 0, \tag{16}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} a &= \frac{1}{K}(1 + q_a) + \frac{1}{k} \cdot q_b \\ b &= \frac{1}{k}\left(1 + \frac{1}{K} - 2 q_b\right) \\ c &= -\frac{1}{K \cdot k} \cdot q_b \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

ist. Aus x_1 lässt sich nach Gleichung (6) sofort x_2 und aus Gleichung (7b) ohne weiteres x_a berechnen.

Da nunmehr x_a, x_1 und K bekannt sind, lässt sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes x_{ab} berechnen:

$$x_{ab} = K \cdot x_a \cdot x_1.$$

Mithin sind die gesamten wahren Molbrüche durch bekannte Grössen ausgedrückt. Die Berechnung der wahren Molbrüche ist für alle geraden analytischen Molbrüche durchgeführt worden.

Tabelle 3.

Die Molekularkonstitution bei 25·00°.

q_b	x_1	x_2	x_a	x_{ab}
0·0	0·0000	0·0000	1·0000	0·0000
0·1	0·0271	0·0040	0·8964	0·0725
0·2	0·0579	0·0185	0·7875	0·1361
0·3	0·0917	0·0463	0·6768	0·1852
0·4	0·1275	0·0894	0·5672	0·2158
0·5	0·1643	0·1484	0·4612	0·2261
0·6	0·2014	0·2230	0·3595	0·2161
0·7	0·2382	0·3121	0·2628	0·1868
0·8	0·2745	0·4145	0·1707	0·1399
0·9	0·3102	0·5292	0·0840	0·0778
1·0	0·3451	0·6549	0·0000	0·0000

Man sieht daraus, dass reines Bromoform bei 25° zu 65 % Bimoleküle[1]) enthält, und dass bei der Mischung von 1 Mol Äther und 1 Mol Bromoform 23 % Verbindung enthalten sind.

Setzt man nun die Werte für die wahren Molbrüche in die Gleichung (14) für den Totaldruck ein, so erhält man die Dampfspannungen für die geraden Molbrüche Bromoform, wie sie in Tabelle 4 angegeben sind.

Tabelle 4.

Die Totaldrucke bei 25·00° in mm.

Molbruch Bromoform	Gemessen	Berechnet
0·0	539·0	(539·0)
0·1	486	484
0·2	429	426
0·3	368	368
0·4	309	309
0·5	253	253
0·6	199	199
0·7	148	148
0·8	102	100
0·9	56	54
1·0	9·4	(9·4)

Innerhalb der Beobachtungsfehler stimmen die berechneten mit den gemessenen Dampfdrucken gut überein. Die Abweichungen bei den hohen Molbrüchen Bromoform sind sicher darauf zurückzuführen, dass der Dampfdruck der Bimole nicht, wie anfänglich angenommen, verschwindend klein, sondern immerhin messbar ist.

In Fig. 4 sind die gemessenen Werte durch kleine Kreise dargestellt, während die Kurve nach den berechneten gezogen ist.

Der Dampfdruck des monomolekularen Bromoforms wird nach Gleichung (13) berechnet:

$$P_1 = \frac{P_b}{2}\{1 + \sqrt{4k+1}\}$$

und ergibt sich zu

$$P_1 = 72{\cdot}2 \text{ mm.}$$

Trägt man diesen Druck in Fig. 4 als Ordinate beim Bromoform-Molbruch $q_b = 1{\cdot}0$ auf und verbindet diesen Punkt mit dem Endpunkt

[1]) Beckmann und Stock (Zeitschr. f. physik. Chemie 17, 121 [1895]) haben bei ihren Untersuchungen über die Gefrierpunktserniedrigung von sehr verdünnten Lösungen von Bromoform in Benzol ein Ansteigen des Molekulargewichtes des Bromoforms mit zunehmender Konzentration beobachtet.

der Ordinate, die dem reinen Ätherdruck entspricht, so erhält man die „ideale Gerade". Die ideale Gerade gibt demnach die Tension an, wenn in dem Gemisch weder Verbindungsbildung noch Assoziation vorhanden ist. In der Fig. 4 und auch in Fig. 5 ist ausserdem die Verbindungslinie zwischen den Tensionen von reinem Äther und reinem Bromoform gestrichelt gezeichnet. Diese gerade Verbindungslinie ist nicht identisch mit der idealen Geraden. Diese letztere liegt stets oberhalb der gemessenen Kurve, und ihr nähert sich die Kurve, je mehr die Assoziation und die Verbindungsbildung sinken, um schliesslich mit ihr zusammenzufallen, wenn in dem Gemisch nur Äthermole und Monomole Bromoform vorhanden sind.

Man sieht auf diese Weise, dass die Theorie der konzentrierten Lösungen an den Dampfspannungen des Gemisches Äthyläther-Bromoform erfüllt ist.

II. Teil.

Volumänderungen der Äther-Bromoform-Mischungen.

Um unsere Theorie weiterhin an diesem Gemisch zu erhärten, sind die Volumänderungen, die beim Mischen von Äther und Bromoform auftreten, und somit zugleich auch die Dichten näher untersucht.

a) Messmethode und Messergebnisse.

Wegen der leichten Verdampfung des Äthers wurde zur Messung der Volumänderung eine Methode angewandt, die sich bereits in früheren Arbeiten in unserem Institut[1]) durchaus bewährt hatte. In dieser Methode, in der die Volumänderung direkt gemessen wird, werden die Komponenten vor dem Mischen durch Quecksilber getrennt. Das Dilatometergefäss besteht aus einem U-förmig gebogenen Glasrohr von etwa 2 cm Durchmesser und 10 cm Schenkellänge; der eine Schenkel ist geschlossen, während der andere eine auskalibrierte Kapillare trägt. Der Gang der Messung ist nun folgender: Nachdem das leere Dilatometer zur Wägung gebracht ist, wird es durch einen Trichter, dessen Ansatzrohr in eine Kapillare ausgezogen ist, mit reinem Quecksilber so weit gefüllt, dass beide Schenkel voneinander völlig abgeschlossen sind und zur Wägung gebracht. Mit Hilfe eines zweiten

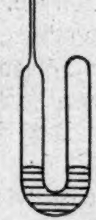


Fig. 6.

[1]) Deutschmann, Diss., Berlin 1911.

Trichters mit kapillarem Rohr füllt man nun zuerst Äther bzw. Bromoform ein, je nach dem Mischungsverhältnis, das man erhalten will; und zwar gibt man etwas mehr zu, als man anzuwenden beabsichtigt. Durch Neigen des Gefässes bringt man den Äther bzw. das Bromoform in den geschlossenen Schenkel und taucht nun das Dilatometer in ein Wasserbad von 25—30°, um die in dem Äther bzw. Bromoform gelöste Luft frei zu machen. Unterlässt man diese Vorsicht, so geben die während des Versuchs freiwerdenden Luftblasen Fehler. Um sicher zu sein, dass alle gelöste Luft aus den Flüssigkeiten entfernt ist, wiederholt man das Auskochen zwei- bis dreimal. Der in dem leeren Schenkel verbleibende Rest Flüssigkeit wird vorsichtig abgesaugt und durch Einleiten eines trockenen Luftstroms mittels einer dünnwandigen Kapillare verdampft. Darauf bringt man das Dilatometer mit der Flüssigkeit zur Wägung. Aus der Differenz der letzten beiden Wägungen erhält man das angewandte Äther- bzw. Bromoformgewicht. Nun füllt man in den leeren Schenkel durch ein kapillares Trichterrohr die andere Komponente des zu erhaltenden Flüssigkeitsgemisches, in diesem Fall Bromoform bzw. Äther ein, und zwar zweckmässig bis zu den oberen Teilstrichen der Kapillare. Darauf bringt man das Dilatometer in den auf 25° eingestellten Thermostaten, und lässt es so lange eingespannt, bis man sich überzeugt hat, dass der Stand des Meniskus derselbe bleibt; ist Konstanz eingetreten, so liest man den Meniskus genau ab. Darauf nimmt man das Dilatometer aus dem Thermostaten heraus, kühlt es mit Eis ab, damit sich die ganze Flüssigkeit aus der Kapillare in das Dilatometergefäss zusammenzieht, und vermischt die beiden Flüssigkeiten durch seitliches Hin- und Herneigen des Gefässes recht gründlich. Hierbei tut das Quecksilber gute Dienste, indem es das Vermischen wesentlich beschleunigt. Beim Durchmischen bildet sich ein wenig einer weisslichen Emulsion, die, wie angestellte Versuche ergaben, keinen messbaren Einfluss auf die Kontraktion ausübt. Nach dem Vermischen wird das Dilatometer wieder in den Thermostaten gebracht und, sobald der Meniskus wieder konstant ist, genau abgelesen. Darauf wird das Dilatometer aus dem Thermostaten herausgenommen, getrocknet und zur Wägung gebracht. Aus der Differenz der letzten beiden Wägungen erhält man das Gewicht der zuletzt zugesetzten Flüssigkeitskomponente Bromoform bzw. Äther.

Der Unterschied der Ablesungen der beiden Menisken vor und nach dem Mischen lässt die Volumänderung exakt berechnen. Zunächst wird das Gewicht der angewandten Äther- und Bromoformmenge auf den leeren Raum reduziert. Um aus den absoluten Ge-

wichten die Grammole zu berechnen, hat man die Gewichte durch die entsprechenden Molekulargewichte zu dividieren; hierbei wurde für das Molekulargewicht des Bromoforms der Wert 252·768, und für das des Äthers 74·08 eingesetzt. Aus den Grammolen Äther und Bromoform errechnet man nun den dazugehörigen Molbruch Bromoform.

Tabelle 5.

Die Kontraktionen pro Mol Mischung bei 25·00°.

Molbruch Bromoform	Gewichtsprozente Bromoform	Kontraktion in ccm pro Mol Mischung
0·07564	21·828	0·682
0·18920	44·326	1·371
0·19561	45·348	1·413
0·28203	57·272	1·741
0·39392	68·921	1·912
0·46588	74·849	1·898
0·51486	78·360	1·845
0·54030	80·041	1·803
0·64775	86·253	1·560
0·75946	91·506	1·164
0·89721	96·752	0·542

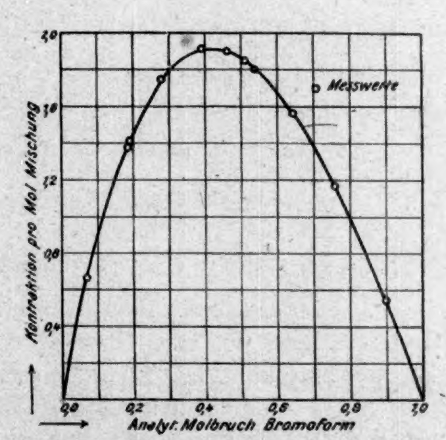


Fig. 7. Die Volumkontraktion bei 25°.

Aus den beiden Ablesungen der Menisken liest man an Hand der Eichkurve für die Kapillare die Anzahl Kubikzentimeter der Volumänderung ab. Dividiert man nun die Anzahl Kubikzentimeter durch die Summe der Grammole Äther und Bromoform, so erhält man die Volumänderung pro Mol Mischung.

Da nach dem vorigen Äther und Bromoform beim Vermischen eine chemische Verbindung eingehen, so ist zu erwarten, dass hierbei eine Volumkontraktion auftritt. Dies haben auch tatsächlich die Messungen ergeben. In Tabelle 5 sind die Messergebnisse bei 25·00° zusammengestellt, und zwar sind die zu den Molbrüchen Bromoform gehörigen Kontraktionen pro Mol Mischung bei 25·00° angegeben.

In Fig. 7 sind die durch die Messung erhaltenen Werte durch kleine Kreise dargestellt, während die Kurve nach den berechneten Werten (siehe später) gezogen ist. Das Maximum der Kontraktion liegt beim Molbruch 0·42, was auf eine starke Assoziation des Bromoforms schliessen lässt.

b) Prüfung der Theorie.

Tritt ein Grammol Äther (Molekulargewicht M_a) vollständig mit einem Grammol monomolekularen Bromoforms (Molekulargewicht M_b) zu der Molekülverbindung (Molekulargewicht M_{ab}) zusammen, so beträgt die Kontraktion

$$\varkappa = \frac{M_a}{d_a} + \frac{M_b^*}{d_1} - \frac{M_{ab}}{d_{ab}} .$$

Der Quotient aus dem Molekulargewicht und der Dichte ist das Molvolumen; bezeichnet man es mit φ, so beträgt die Kontraktion:

$$\varkappa = \varphi_a + \varphi_b - \varphi_{ab}. \tag{18}$$

Geht man nun von einem wahren Grammol Mischung aus, so enthält dasselbe:

x_a Grammole Äther,
x_1 " monomolekulares Bromoform,
x_2 " bimolekulares Bromoform,
x_{ab} " Verbindung Äther-Bromoform.

Da die Kontraktion bei der Vereinigung von einem Grammol Äther und einem Grammol Bromoform zu einem Grammol Mischung $\varkappa$ ccm beträgt, so ist die Kontraktion bei der Bildung von x_{ab} Grammmolen Verbindung aus Äther und reinen Monomolen Bromoform natürlich $x_{ab}\varkappa$. Von dieser Kontraktion ist die Dilatation abzuziehen, die beim Vermischen des Bromoforms mit Äther durch teilweise Spaltung der Bimole in Monomole Bromoform infolge der Verdünnung entsteht.

Es enthalte das reine unvermischte Bromoform:

x_1' Monomole Bromoform,
x_2' Bimole Bromoform.

Da ein Bimol Bromoform aus zwei Monomolen besteht, so enthält das reine Bromoform $x_1' + 2x_2'$ analytische Grammole. Wenn nun $x_1' + 2x_2'$ analytische Grammole Bromoform x_2' Grammole bimolekulares Bromoform enthalten, so kommen auf ein analytisches Grammol Bromoform $\frac{x_2'}{x_1' + 2x_2'}$ Grammole bimolekulares Bromoform.

Ein wahres Grammol Mischung enthält nun $x_1 + 2x_2 + x_{ab}$ Grammmole analytisches Bromoform. Da nun ein analytisches Grammol Bromoform $\frac{x_2'}{x_1' + 2x_2'}$ g Bimole enthält, so kommen auf $x_1 + 2x_2 + x_{ab}$ Grammole analytisches Bromoform

$$(x_1 + 2x_2 + x_{ab}) \frac{x_2'}{x_1' + 2x_2'}$$

Grammole bimolekulares Bromoform.

Ist das Molvolumen des monomolekularen Bromoforms φ_1, das des bimolekularen φ_2, so beträgt die Dilatation bei der Spaltung von einem Bimol in zwei Monomole $2\varphi_1 - \varphi_2$.

Zur Herstellung von einem wahren Grammol Mischung sind vor dem Mischen im Bromoform

$$(x_1 + 2x_2 + x_{ab}) \frac{x_2'}{x_1' + 2x_2'}$$

Bimole vorhanden gewesen. Nach der Mischung sind nur noch x_2 Grammole bimolekulares Bromoform enthalten. Demnach beträgt die Abnahme der Zahl der Bimole durch Mischung:

$$(x_1 + 2x_2 + x_{ab}) \frac{x_2'}{x_1' + 2x_2'} - x_2.$$

Bei der Spaltung von einem Bimol beträgt die Dilatation $2\varphi_1 - \varphi_2$, bei der Spaltung von

$$(x_1 + 2x_2 + x_{ab}) \frac{x_2'}{x_1' + 2x_2'} - x_2$$

Bimolen beträgt sie

$$\left\{(x_1 + 2x_2 + x_{ab}) \frac{x_2'}{x_1' + 2x_2'} - x_2\right\} (2\varphi_1 - \varphi_2) \text{ ccm.}$$

Die Gesamtvolumänderung, bei der Herstellung von einem wahren Grammol Mischung, in dem x_{ab} Grammole Verbindung enthalten sind, beträgt daher

$$x_{ab} \cdot \varkappa - \left\{(x_1 + 2x_2 + x_{ab}) \frac{x_2'}{x_2' + 2x_2'} - x_2\right\} (2\varphi_1 - \varphi_2) \text{ ccm.}$$

Diese Volumenänderung bezieht sich auf die Herstellung von einem wahren Grammol Mischung; sie muss jetzt auf ein analytisches Grammmol Mischung bezogen werden.

Ein wahres Grammol Mischung enthält

an analytischen Grammolen Äther:

x_a Grammole freien Äther,
x_{ab} " Äther in der Verbindung;

an analytischen Grammolen Bromoform:

x_1 Grammole monomolekulares Bromoform,
$2x_2$ " bimolekulares Bromoform,
x_{ab} " in der Verbindung.

Ein wahres Grammol Mischung enthält also in Summe

$$x_a + x_{ab} + x_1 + 2x_2 + x_{ab}$$

analytische Grammole Äther und Bromoform.

Setzt man nun

$$x_a + x_{ab} + x_1 + x_2 = 1,$$

so vereinfacht sich der obige Ausdruck zu

$$1 + x_{ab} + x_2.$$

In einem wahren Grammol Mischung sind also $1 + x_{ab} + x_2$ analytische Grammole Äther und Bromoform enthalten.

Die Gesamtvolumenänderung pro analytisches Grammol Mischung beträgt demnach

$$C = \frac{x_{ab} \cdot \varkappa - \left\{(x_1 + 2x_2 + x_{ab}) \dfrac{x'_2}{x'_1 + 2x'_2} - x_2\right\}(2\varphi_1 - \varphi_2)}{1 + x_{ab} + x_2}.$$

Nach einigen Umformungen und Vereinfachungen erhält man schliesslich für C folgenden Ausdruck

$$C = \frac{x_{ab}}{1 + x_{ab} + x_2}\varkappa - \frac{x'_2(1 - x_a) - x_2}{(1 + x'_2)(1 + x_2 + x_{ab})}(2\varphi_1 - \varphi_2). \qquad (19)$$

Dieser Ausdruck enthält noch φ_1 und φ_2, d. h. die Molvolumina der reinen Monomole und Bimole Bromoform, die der direkten Messung nicht zugänglich sind. Einer von diesen Werten, z. B. φ_2, lässt sich jedoch aus dem Molvolumen des reinen Bromoforms in nachstehender Weise ableiten, und so als Unbekannte eliminieren.

Legt man ein solches Volumen reines Bromoform zugrunde, das x'_1 Grammole monomolekulares und x'_2 Grammole bimolekulares Bro-

moform enthält, so ist dieses Volumen

$$\varphi_1 x_1' + \varphi_2 x_2',$$

da φ_1 und φ_2 laut Definition die Molvolumina darstellen.

In diesem Volumen sind

$$x_1' + 2x_2'$$

analytische Grammole Bromoform enthalten. Demnach beträgt das Volumen von einem Grammol Bromoform:

$$\varphi_b = \frac{\varphi_1 x_1' + \varphi_2 x_2'}{x_1 + 2x_2'}.$$

Entwickelt man diese Gleichung nach φ_2, so erhält man

$$\varphi_2 = \frac{\varphi_b(1 + x_2')}{x_2'} - \varphi_1 \frac{x_1'}{x_2'}. \tag{20}$$

Für die Berechnung der Kontraktion gelten demnach die drei Gleichungen (18), (19), (20).

Man setze nun der Einfachheit halber

$$\left.\begin{aligned} \frac{\varphi_b(1 + x_2')}{x_2'} &= \alpha \\ \frac{x_1'}{x_2'} &= \beta \\ \frac{x_{ab}}{1 + x_2 + x_{ab}} &= \gamma \\ \frac{x_2'(1 - x_a) - x_2}{(1 + x_2')(1 + x_2 + x_{ab})} &= \delta. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Die Gleichungen nehmen dann folgende Formen an:

$$\left.\begin{aligned} C &= \gamma \cdot \varkappa - \delta(2 \cdot \varphi_1 - \varphi_2) \\ \varphi_2 &= \alpha - \beta\varphi_1 \\ \varkappa &= \varphi_a + \varphi_1 - \varphi_{ab} \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Statt dessen kann man auch schreiben:

$$C = \gamma(\varphi_a + \varphi_1 - \varphi_{ab}) - \delta(2\varphi_1 - \alpha + \beta\varphi_1).$$

Entwickelt man diesen Ausdruck nach φ_{ab}, so erhält man

$$\varphi_{ab} = \varphi_a + \frac{\varphi_1}{\gamma}(\gamma - 2\delta - \delta\beta) + \frac{1}{\gamma}(\delta\alpha - C). \tag{23}$$

In dieser Gleichung sind als einzige Unbekannte φ_{ab} und φ_1 enthalten.

α, β, γ und δ lassen sich direkt aus den Werten der Tabelle 3 berechnen. x_1' und x_2' sind identisch mit den wahren Molbrüchen x_1 und x_2 beim Molbruch $q_b = 1{\cdot}0$; φ_a ist das bekannte Molvolumen des Äthers. Entnimmt man nun aus der Kontraktionskurve für zwei Molbrüche beispielsweise für $q_b = 0{\cdot}2$ und $0{\cdot}8$ die Kontraktionen und setzt die Werte in die Gleichung (23) ein, so erhält man zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten φ_{ab} und φ_1, daraus lassen sich ohne weiteres diese beiden Werte berechnen.

Es ist
$$\varphi_1 = 112{\cdot}423.$$

Aus φ_1 berechnet sich die Dichte des monomolekularen Bromoforms d_1 (Molekulargewicht des Bromoforms 252·768) zu:

$$d_1 = 2{\cdot}24836.$$

Ferner erhält man für φ_{ab}

$$\varphi_{ab} = 171{\cdot}628.$$

Dividiert man die Summe der Molekulargewichte für Äther und Bromoform 326·848 durch φ_{ab}, so erhält man die Dichte der Verbindung d_{ab} bei 25°

$$d_{ab} = 1{\cdot}90440.$$

Für das Molvolumen des bimolekularen Bromoforms folgt somit bei $t = 25{\cdot}00°$

$$\varphi_2 = 162{\cdot}705$$

und für die Dichte des bimolekularen Bromoforms bei 25·00°

$$d_2 = 3{\cdot}10707.$$

Im folgenden sind noch einmal die ganzen Molvolumina und Dichten bei 25° zusammengestellt.

$$\varphi_a = 104{\cdot}61_1; \quad d_a = 0{\cdot}70815$$
$$\varphi_{ab} = 171{\cdot}62_8; \quad d_{ab} = 1{\cdot}90440$$
$$\varphi_1 = 112{\cdot}42_3; \quad d_1 = 2{\cdot}24836$$
$$\varphi_2 = 162{\cdot}70_5; \quad d_2 = 3{\cdot}10707$$
$$\varphi_b = 87{\cdot}83_2; \quad d_b = 2{\cdot}87785$$

(d_a und d_b sind die gemessenen Dichten des Äthers und Bromoforms bei 25·00°).

Nachdem die Molvolumina bekannt sind, wird $\varkappa$ nach Gleichung (18) berechnet und für alle geraden Molbrüche Bromoform nach Gleichung (19) die Kontraktion C bestimmt.

In Fig. 7 sind die gemessenen Werte durch kleine Kreise dargestellt, während die Kurve nach den berechneten gezogen ist. Innerhalb der Versuchsfehler stimmen die gemessenen mit den berechneten gut überein. Es ist somit der Beweis für die Richtigkeit der Theorie auch für Gemische, in denen gleichzeitig Assoziation und Verbindungsbildung vorkommen, erbracht.

Auf Grund der Molvolumina lässt sich mit Hilfe der entwickelten Gleichungen die reine Kontraktions- und Dilatationskurve berechnen, aus denen durch Übereinanderlagerung nach Art der Fig. 2. Die beobachtete Kontraktionskurve Fig. 7 entsteht.

Tabelle 6.

Die Kontraktionen pro Mol in ccm bei 25·00°.

Molbruch Bromoform	Berechnet	Gemessen
0·1	0·84	0·84
0·2	1·43	1·43
0·3	1·79	1·79
0·4	1·92	1·91
0·5	1·88	1·86
0·6	1·69	1·68
0·7	1·38	1·38
0·8	0·98	0·98
0·9	0·55	0·53

c) Die Wärmeausdehnungen der Gemische.

Um die Kontraktionen bei anderen Temperaturen zu ermitteln, wurden im Anschluss an die Kontraktionsmessungen die Wärmeausdehnungen der Gemische gleich mit denselben Dilatometern bestimmt, und zwar in dem Temperaturintervall von 15—30°.

Zur Messung der Wärmeausdehnung wurde das Dilatometer in den auf + 10° abgekühlten Thermostaten gebracht und nun die Temperatur allmählich gesteigert. Alle 2—3° Temperaturzunahme wurde der Stand der Flüssigkeit in der Kapillare abgelesen. Hierbei darf man nicht ausser acht lassen, dass man vor jeder Ablesung der Thermostaten auf die bestimmte Temperatur einstellen und warten muss, bis die Flüssigkeit im Dilatometer die Temperatur des Bades angenommen hat. Gute Durchrührung des Thermostaten ist unbedingt notwendig. Die Temperatur wurde mit einem in $^1/_{10}$ Grad geteilten Normalquecksilberthermometer abgelesen.

Die Berechnung der wirklichen Ausdehnung der Gemische vollzieht sich in der Weise, dass man zu der scheinbaren Ausdehnung die Ausdehnung des Glases addieren und davon die Ausdehnung der Quecksilbermasse abziehen muss.

Bei der Berechnung wurde der kubische Ausdehnungskoeffizient für Quecksilber $\beta = 0{\cdot}00018181$, für Glas $\beta = 0{\cdot}000025$ eingesetzt.

Bei der graphischen Darstellung der Ausdehnung als Funktion der Temperatur erhält man für die Wärmeausdehnungen der Gemische gerade Linien. Aus dem Verlauf dieser Geraden entnimmt man die Ausdehnung pro Grad Temperaturerhöhung, bezogen auf die angewandte Flüssigkeitsmenge.

Die graphisch entnommene Ausdehnung pro Grad Temperaturzunahme bezieht sich auf das Volumen der reinen Flüssigkeit bei der Anfangstemperatur. Entnimmt man nun aus der Wärmeausdehnungskurve die Volumenzunahme von der Anfangstemperatur bis 25° und addiert diese zu dem Volumen des Flüssigkeitsgemisches bei der Anfangstemperatur, so erhält man das Volumen der Flüssigkeit bei 25°. Wird nun die Volumenzunahme pro Grad durch das Volumen der Flüssigkeit bei 25° dividiert, so erhält man den Ausdehnungskoeffizienten des Gemisches, bezogen auf 25°.

Um die Ausdehnungen der reinen Komponenten zu bestimmen, verfährt man genau so wie bei den Gemischen. Die Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten des reinen Bromoforms ist ebenfalls ganz analog. Anders liegen die Verhältnisse beim Äther. Trägt man hier die Ausdehnungen, bezogen auf das Volum des Äthers bei der Anfangstemperatur als Funktionen der Temperatur auf, so erhält man nicht wie bei den anderen Versuchen eine Gerade, sondern eine schwach gekrümmte Kurve. Bei der Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten muss also in diesem Fall das quadratische Glied der Ausdehnung berücksichtigt werden.

Es ist

$$v_t = v_a\{1 + \alpha(t - t_a) + \beta(t - t_a)^2\}$$

oder es ist die Volumenzunahme

$$\Delta v = v_a\{\alpha(t - t_a) + \beta(t - t_a)^2\}.$$

Die Werte von α und β werden aus zwei Messungen berechnet; es ergibt sich für

$$\alpha = 0{\cdot}0015682$$
$$\beta = 0{\cdot}0000043.$$

Der Ausdehnungskoeffizient des Äthers berechnet sich daher bei 25° zu 0·0015725, der des Bromoforms zu 0·000907.

In Tabelle 7 sind die Ausdehnungskoeffizienten als Funktionen der Volumenbrüche Bromoform angegeben. Unter dem Volumenbruch Bromoform ist der Quotient aus dem Volumen der angewandten Bromoformmenge zu der Summe der Volumina Bromoform und Äther verstanden.

Tabelle 7.
Ausdehnungskoefffzienten bei 25°.

Volumbruch Bromoform	Ausdehnungskoeffizient bei 25°	Volumbruch Bromoform	Ausdehnungskoeffizient bei 25°
0·0	0·001573	0·6	0·001062
0·1	0·001476	0·7	0·001014
0·2	0·001370	0·8	0·000972
0·3	0·001278	0·9	0·000938
0·4	0·001197	1·0	0·000907
0·5	0·001124		

Zur Berechnung der Dichte D_t eines Flüssigkeitsgemisches gilt nun folgende Gleichung

$$D_t = \frac{a+b}{\frac{a}{d_{a_t}} + \frac{b}{d_{b_t}} - c_t} \tag{24}$$

worin a die angewandte Menge Äther in Gramm,
b die Menge Bromoform in Gramm,
c_t die gemessene Kontraktion in Kubikzentimetern bei der Temperatur t,
d_{a_t} die Dichte des Äthers bei der Temperatur t,
und d_{b_t} die des Bromoforms bedeutet.

Obige Formel nach c_t entwickelt, lautet

$$c_t = \frac{a}{d_{a_t}} + \frac{b}{d_{b_t}} - \frac{a+b}{D_t}$$

wird nun für $\frac{1}{d_{a_t}}$ das spezifische Volumen des Äthers v_{a_t}

für $\frac{1}{d_{b_t}}$ das spezifische Volumen des Bromoforms v_{b_t}

und für $\frac{1}{D_t}$ das spezifische Volumen v_{g_t} des Gemisches bei t^0 gesetzt,

so erhält man aus obiger Formel

$$c_t = a \cdot v_{a_t} + b \cdot v_{b_t} - (a + b) v_{g_t}.$$

Nun ist laut Definition die Kontraktion pro Mol gleich dem Quotienten aus der gemessenen Kontraktion und der Summe der Grammole Äther und Bromoform

$$C = \frac{c_t}{m_a + m_b}.$$

Setzt man obigen Wert für c_t in die Gleichung für die Kontraktion pro Mol ein, so erhält man

$$C = \frac{a \cdot v_{a_t}}{m_a + m_b} + \frac{b \cdot v_{b_t}}{m_a + m_b} - \frac{(a + b) \cdot v_{g_t}}{m_a + m_b}.$$

Nun ist

$$a = m_a \cdot M_a,$$
$$b = m_b \cdot M_b,$$

worin M_a das Molekulargewicht des Äthers und M_b das des Bromoforms bedeutet. Werden diese Werte in obige Gleichung eingesetzt, so erhält man:

$$C = \frac{m_a \cdot v_{a_t} \cdot M_a}{m_a + m_b} + \frac{m_b \cdot v_{b_t} \cdot M_b}{m_a + m_b} - \frac{(M_a \cdot m_a + M_b \cdot m_b) \cdot v_{g_t}}{m_a + m_b}.$$

Nun ist laut Definition der analytische Molbruch für Äther:

$$q_a = \frac{m_a}{m_a + m_b}$$

und der analytische Molenbruch für Bromoform:

$$q_b = \frac{m_b}{m_a + m_b}.$$

Werden die Molbrüche eingesetzt, dann vereinfacht sich die Formel für C

$$C = q_a \cdot v_{a_t} \cdot M_a + q_b \cdot v_{b_t} \cdot M_b - (M_a \cdot q_a + M_b \cdot q_b) \cdot v_{g_t}. \tag{25}$$

Um die Kontraktion bei anderen Temperaturen zu berechnen, wird C nach der Temperatur differenziert

$$\frac{dC}{dt} = q_a \cdot M_a \cdot \frac{dv_{a_t}}{dt} + q_b \cdot M_b \cdot \frac{dv_{b_t}}{dt} - (M_a \cdot q_a + M_b \cdot q_b) \frac{dv_{g_t}}{dt}.$$

Hierin bedeutet beispielsweise $\frac{dv_{a_t}}{dt}$ die Volumenzunahme des Äthers bei 25° pro Grad Temperaturzunahme.

Demnach ist

$$\frac{dv_{a_t}}{dt} = v_{a_{25}} \cdot \alpha_a,$$

$$\frac{dv_{b_t}}{dt} = v_{b_{25}} \cdot \alpha_b,$$

$$\frac{dv_{g_t}}{dt} = v_{g_{25}} \cdot \alpha_g,$$

worin α_a, α_b und α_g die Ausdehnungskoeffizienten bedeuten.

Berechnung der Volumenzunahme des Äthers $\frac{dv_a}{dt}$ bei 25°.

1 ccm Äther ist von der Anfangstemperatur des Versuchs bis t^0 angewachsen auf

$$1 + 0{\cdot}00156818\,(t - t_a) + 0{\cdot}0_5 43\,(t - t_a)^2 \text{ ccm},$$

die Volumenzunahme beträgt demnach für

$$t^0 - t_a^0 = 0{\cdot}00156818\,(t - t_a) + 0{\cdot}0_5 43\,(t - t_a)^2$$

und für

$$1^0 = 0{\cdot}00156818 + 0{\cdot}0_5 43\,(t - t_a).$$

Für die Volumenzunahme $\frac{dv_a}{dt}$ ergibt sich also

$$\frac{dv_a}{dt} = v_{a_{25}}\{0{\cdot}00156818 + 0{\cdot}0_5 43\,(t - t_a)\}.$$

Nun werden die erhaltenen Werte in die Gleichung für $\frac{dC}{dt}$ eingesetzt.

$$\frac{dC}{dt} = q_b M_b v_b \alpha_b - (M_a q_a + M_b q_b) v_g \alpha_g + q_a M_a v_{a_{25}}\{0{\cdot}00156818 + 0{\cdot}0_5 43\,(t - t_a)\}.$$

Durch Integration zwischen den Grenzen 25° und t^0 erhält man

$$C_t = C_{25} + q_b M_b v_b \alpha_b (t - 25) - (M_a q_a + M_b q_b) v_g \alpha_g (t - 25) + q_a M_a v_a \left[0{\cdot}00156818\,(t - 25) + 0{\cdot}0_5 43 \int_{t=25^\circ}^{t} (t - t_a)\, dt\right].$$

Nun ist

$$\int_{t=25^\circ}^{t=t^\circ} (t - t_a)\, dt = (t - 25)\left\{\frac{t + 25}{2} - t_a\right\}.$$

t_a ist die Anfangstemperatur des Ätherversuches = 11·8°. Wird dieser Wert eingesetzt, so erhält man als Endformel für die Kontraktion

$$C_t = C_{25} + (t - 25)\left\{q_b M_b v_b \alpha_b - (M_a q_a + M_b q_b) v_g \alpha_g + q_a M_a v_a \left[0.0015682 + 0.0_5 43\left(\frac{t+25}{2} - 11.8\right)\right]\right\}. \qquad (26)$$

Nach dieser Formel sind die Kontraktionen pro Mol bei 15, 20 und 30° berechnet. In Tabelle 8 sind die Kontraktionen für die Molenbrüche Bromoform eingetragen.

Tabelle 8.
Die Volumkontraktionen pro Mol bei verschiedenen Temperaturen.

Gewichtsprozente Bromoform	Molbruch Bromoform	15° C.	20° C.	25° C.	30° C.
21·828	0·07564	0·642	0·657	0·682	0·718
44·326	0·18920	1·268	1·315	1·371	1·436
45·348	0·19561	1·310	1·357	1·413	1·478
57·272	0·28203	1·611	1·672	1·741	1·818
68·921	0·39392	1·766	1·836	1·912	1·995
74·849	0·46588	1·749	1·821	1·898	1·982
78·360	0·51486	1·696	1·768	1·845	1·928
80·041	0·54030	1·657	1·727	1·803	1·884
86·253	0·64775	1·429	1·493	1·560	1·631
91·506	0·75946	1·064	1·112	1·164	1·218
96·752	0·89721	0·495	0·518	0·542	0·567

Die Änderung der Kontraktion mit der Temperatur zeigt am besten die graphische Darstellung in Fig. 8.

Die Grösse der Kontraktion wird durch zwei Faktoren bestimmt. Einmal durch die Menge der gebildeten Verbindung und zweitens durch den Unterschied in dem spez. Volumen von Verbindung und einem molekularen Gemenge von Äther und Bromoform. Mit zunehmender Temperatur fällt die Menge der Verbindung ab, wie aus der positiven Wärmetönung sowie aus dem Flacherwerden der Tensionskurve zu ersehen ist. Hierdurch würde die Kontraktion bei steigender Temperatur abnehmen. Gleichzeitig wird aber mit wachsender Temperatur der Unterschied in den spez. Volumina von Verbindung und unverbundenen Komponenten grösser, wodurch eine Zunahme der Kontraktion bewirkt wird. Aus den Messungen in Fig. 8 ist zu ersehen, dass in dem untersuchten Temperaturgebiet (15—30°) der letztere Einfluss überwiegt und daher die Kontraktion mit steigender Temperatur zunimmt. Es lässt sich jedoch voraussagen, dass bei höheren Temperaturen eine Umkehr der Erscheinung eintreten und die Kontraktion rasch fallen wird.

In einfacher Weise lassen sich aus den gemessenen Kontraktionen die Dichten der Flüssigkeitsgemische nach Gleichung (24) berechnen. Zur Kontrolle der berechneten Dichtewerte ist die Dichte der Flüssigkeitsgemische mit einem evakuierten Pyknometer bei 25·00° bestimmt worden.

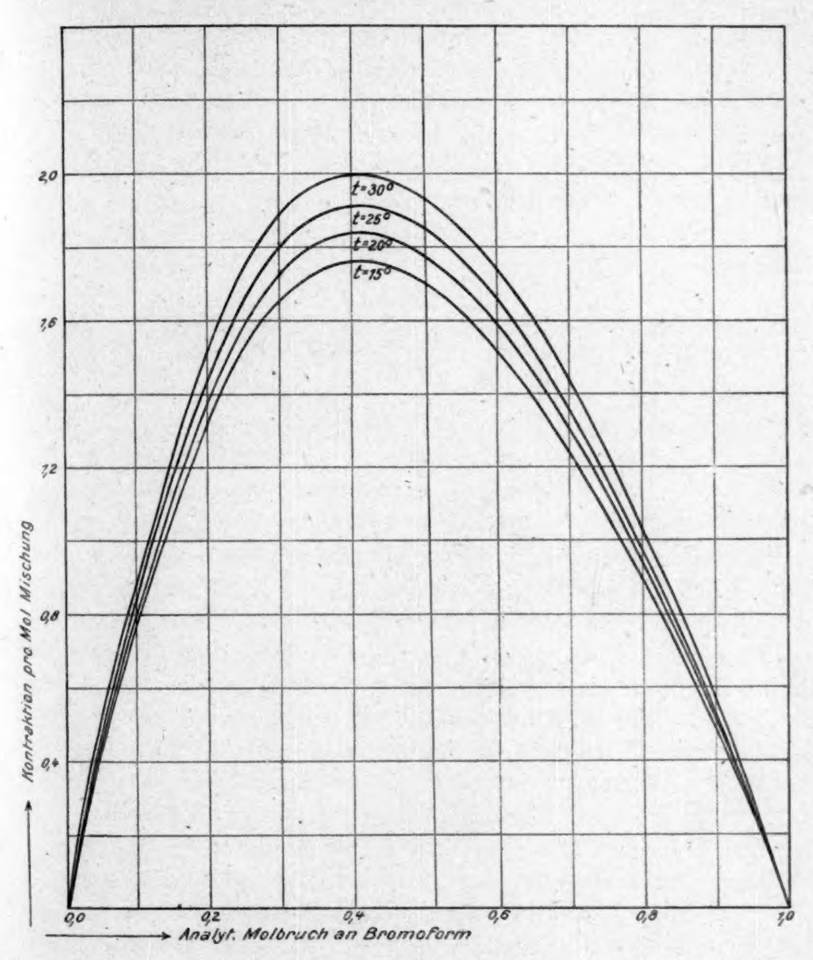


Fig. 8.

Wie aus Tabelle 9 ersichtlich ist, stimmen die Dichten nach der Pyknometermethode so weit mit den aus den Kontraktionen errechneten überein, als es die Verdampfungsfehler der Pyknometermethode zulassen. Für sehr genaue Dichtebestimmung von leicht verdampfen-

den Flüssigkeitsgemischen ist nur die Messung der Volumenänderung miltels obiger Dilatometermethode geeignet.

Man sieht mithin aus dem Verhalten der Wärmeausdehnungen der Mischungen, dass auch dies mit unserer Theorie in völligem Einklang steht.

Tabelle 9.
Die Dichten der Mischungen bei 25·00°.

Molbruch Bromoform	Gemessene Dichte	Dichte, berechnet aus der Kontraktion
0·00000	0·70815	0·70815
0·07564	0·852	0·8533
0·19561	1·092	1·0913
0·28203	1·268	1·2684
0·39392	1·504	1·5035
0·46588	1·659	1·6579
0·51486	1·766	1·7644
0·54030	1·820	1·8201
0·64775	2·060	2·0592
0·75946	2·314	2·3129
0·89721	2·635	2·6333
1·00000	2·87785	2·87885

Zusammenfassung.

Durch vorstehende Untersuchung wurde erwiesen, dass beim Vermischen von Äther und Bromoform eine teilweise gegenseitige Anlagerung der Komponenten eintritt. Die entstehende Verbindung besteht aus einem Molekül Äther und einem Molekül Bromoform und befindet sich im Dissoziationszustande, derart, dass bei zunehmender Temperatur ein Zerfall eintritt. Gleichzeitig wurde gezeigt, dass Bromoform stark assoziiert ist und die Assoziation dem Massenwirkungsgesetz zufolge mit Abnahme der Konzentration des Bromoforms geringer wird.

1. Es wurden zunächst die Dampfspannungen bei 25·00° nach einer neuen verbesserten statischen Methode gemessen. Als Beweis der Theorie für höhere Temperaturen wurden die Dampfspannungen bei 75° bestimmt. Darauf wurde die Theorie entwickelt, wonach sich die molekulare Konstitution aus den Dampfspannungen berechnen lässt, und zwar wurden aus zwei gemessenen Dampfdrucken zunächst die Verbindungskonstante K und die Assoziationskonstante k mit Hilfe eines Näherungsverfahrens ermittelt und aus diesen Konstanten die Molekularkonstitution der Gemische bezogen auf 25° berechnet. Daraus ersieht man, dass reines Bromoform bei 25° zu 65 % Bimoleküle enthält, und dass bei der Mischung von 1 Mol Äther und 1 Mol Bromo-

form 23 % Verbindung vorhanden sind. Aus der errechneten molekularen Zusammensetzung der Gemische wurden die Dampfspannungen für alle Konzentrationen ermittelt und mit den gemessenen in Übereinstimmung gefunden.

2. Beim Mischen von Äther und Bromoform tritt eine sehr starke Volumenverminderung ein, und zwar ist die Kontraktionskurve infolge Assoziation des Bromoforms auf der Bromoformseite stark heruntergedrückt. An Hand der errechneten molekularen Zusammensetzung wurde dann die Theorie der Kontraktionen entwickelt und die Volumänderungen für alle Konzentrationen berechnet. Da die berechneten Werte mit den gemessenen übereinstimmen, ist somit ein Beweis für die Richtigkeit der Theorie erbracht.

3. Um die Kontraktionen auch bei anderen Temperaturen zu ermitteln, wurden die Wärmeausdehnungen der Gemische gemessen, die Ausdehnungskoeffizienten bei 25° bestimmt und daraus die Kontraktionen bei 15, 20 und 30° berechnet.

4. Aus den Kontraktionen bei 25° wurden die Dichten der Gemische berechnet, hier zeigt es sich, dass die Messung der Volumenänderungen, also die Differentialmethode, die exakteste ist, um die Dichten leicht verdampfender Gemische zu bestimmen.

Um mithin das physikalisch-chemische Verhalten der Äther-Bromoform-Gemische, in denen sowohl Verbindungsbildung als auch Assoziation vorhanden ist, darzustellen, genügt es, für zwei Konzentrationen die entsprechenden Dampfspannungen zu ermitteln und aus diesen die Verbindungs- und Assoziationskonstanten zu berechnen. Aus diesen beiden Konstanten lässt sich mit Hilfe der entwickelten Theorie die gesamte molekulare Konstitution zahlenmässig darstellen, ferner lassen sich die Dampfspannungen und mit Hilfe von zwei bekannten Kontraktionen auch die Volumenänderungen der Gemische in guter Übereinstimmung mit dem Experiment berechnen.

Die Veröffentlichung dieser Arbeit ist durch den plötzlichen Tod meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professor Dolezalek, verzögert worden. Herr Privatdozent Dr. Alfred Schulze hatte daher die Freundlichkeit, mir bei der Fertigstellung der Arbeit behilflich zu sein. Ich möchte ihm an dieser Stelle für seine wertvollen Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.

Charlottenburg, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule.

(Sonderabdruck aus „Zeitschrift für physikalische Chemie", XC. Band, 1. Heft, 1915.)

Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der „van 't Hoff-Stiftung", zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „van 't Hoff-Stiftung", gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften beruht, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem ersten März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Beurteilung der eingelaufenen Anfragen, sowie mit der Zuerteilung der Beträge, beauftragt ist.

Diese Kommission ist zurzeit folgendermassen zusammengesetzt: A. F. Holleman, Vorsitzender; S. Hoogewerff; A. Smits; J. P. Wibaut, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die betreffenden Personen werden gebeten, einige Exemplare ihrer betreffenden Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, dass die betreffenden Untersuchungen mit Unterstützung der „van 't Hoff-Stiftung" angestellt worden sind.

Die für das Jahr 1922 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr fünfzehnhundert holländische Gulden. Bewerbungen sind, ein-

geschrieben, per Post, mit detaillierter Angabe des Zweckes, zu welchem die Gelder, deren Betrag ausdrücklich anzugeben ist, benutzt werden sollen, und der Gründe, aus welchen die Betreffenden auf eine Unterstützung Anspruch machen, zu richten an: Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het „van 't Hoff-fonds", Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam. Die Bewerbungen müssen vor dem 1. November 1921 eingelaufen sein.

Die Kommission der „van 't Hoff-Stiftung",

A. F. Holleman, Vorsitzender.

J. P. Wibaut, Schriftführer.

Amsterdam, Juli 1921.

Bücherschau.

Grundzüge der theoretischen Chemie von Lothar Meyer. Für Studierende der Chemie und der Naturwissenschaften. Fünfte Auflage, neubearbeitet von Prof. Dr. E. Rimbach. 372 Seiten mit 24 Figuren und einer lithographischen Tafel. Bonn, Friedrich Cohen, 1921. Preis geh. M. 60.—.

Nachdem bereits die dritte und vierte Auflage von Lothar Meyers Buch durch Professer Rimbach herausgegeben worden war, hat derselbe Bearbeiter jetzt nach langer Unterbrechung die fünfte fertiggestellt. Das Neuerscheinen des Buches kann im Interesse der Studierenden nur mit Freude begrüsst werden, da wir zwar viele Lehrbücher der allgemeinen Chemie in deutscher Sprache wie in anderen haben, aber nur wenige darunter sind, die dem Lernenden empfohlen werden können. Das schon von Lothar Meyer pädagogisch glücklich angelegte Buch ist in die Hand eines erfahrenen Lehrers gekommen, der es nicht nur durch Hinzufügen der neu gewonnenen Erkenntnis erweitert, sondern auch entsprechend den aufgedeckten neuen Zusammenhängen zeitgemäss umgestaltet hat.

In dieser Neuauflage sind mehrere Kapitel, z. B. eines über Kolloide, neu eingefügt, auch die Radioaktivität hat angemessene Berücksichtigung gefunden. Dagegen vermisst man noch einen Abschnitt über Photochemie, die ja in den meisten Lehrbüchern sehr vernachlässigt wird, was um so bedauerlicher ist, als noch kein gutes Spezialwerk über dieses Thema existiert.

Die Behandlung der einzelnen Themen ist vielfach verbessert und vertieft worden; dies gilt besonders von den sehr klaren, in einem Anhang zusammengefassten theoretischen Ableitungen an Sätzen, die im Text nur kurz oder gar nicht begründet worden sind.

Einige einzelne Stellen scheinen dem Berichterstatter noch verbesserungsfähig; von ihnen seien folgende erwähnt. Wie schon oft betont worden ist (vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie 96, 499 und 500), muss der Schluss auf das Molargewicht flüssiger Stoffe, wie es nach Eötvös-Ramsay berechnet wird, als durchaus willkürlich bezeichnet werden. Ferner ist es nicht richtig (S. 153), dass die Lorenz-Lorentzsche Refraktionsformel bezüglich des Überganges von Gas zur Flüssigkeit der Gladstoneschen überlegen ist. Die auf S. 290 angegebene Konstante 121 für Trichloressigsäure ist längst als falsch erwiesen, richtig ist etwa 25. Die Definition der Überführungszahl (S. 270) durch die Verarmung der Elektrodenschicht ist insofern etwas zu eng, als ja bei passender Wahl der Elektrode auch eine Konzentrationszunahme eintreten kann. Endlich ist es wohl zweifelhaft, ob man (S. 184) sagen darf, dass die Zahl der flüssigen Phasen, soviel man weiss, im Höchstfalle die Zahl der im System vorhandenen Bestandteile erreicht. Hiernach müssten liquokristalline Schmelzen — die übrigens überhaupt nirgends erwähnt werden — am Klärungspunkte als binäre Systeme aufgefasst werden. Der Berichterstatter würde damit einverstanden sein, aber die noch allgemeine übliche Auffassung spricht dagegen.

C. D.